

Chemisch und thermisch modifizierte
Kohlenstoffe als Katalysatoren
und Katalysatorträger

Thomas Stöhr

1987

Disbui. München

1987

**Chemisch und thermisch modifizierte Kohlenstoffe als
Katalysatoren und Katalysatorträger**

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Thomas Stöhr

aus

Nürnberg

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.P. Boehm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1987

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1917 bis
Januar 1918 in Zürich an der Universität Zürich unter
Leitung des Herrn Prof. Dr. H. A. Lorentz verfasst.

Die Arbeit wurde dem Prof. Dr. H. A. Lorentz für die Abgabe der
Dissertation, welche die Bedingungen der Relativitätstheorie
unter der Annahme der Unendlichkeit der Lichtgeschwindigkeit

behandelt, als eine Probe zur Beurteilung vorgelegt.

Die Arbeit ist dem Herrn Prof. Dr. H. A. Lorentz gewidmet.
Zürich, den 1. Januar 1918.

Albert Einstein

Albert Einstein

Wer es unternimmt, auf dem Gebiet der Wahrheit und der
Erkenntnis als Autorität aufzutreten, scheitert am
Gelächter der Götter.

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1983 bis Januar 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. H.-P. Boehm durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.-P. Boehm für die Auswahl des Themas, sein stetes Interesse, die finanzielle Unterstützung sowie die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Weiterhin bin ich sehr zu Dank verpflichtet:

Herrn Dr. R. Schlögl (Berlin) für die Durchführung zahlreicher elektronenspektroskopischer Messungen, deren Diskussion sowie für seine Gastfreundschaft.

Meiner Frau Brigitte für viele XPS-Messungen und für die Unterstützung beim Abfassen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Nickl sowie J. Nickl jr. für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

Herrn Dipl.-Chem. A. Vass für die Unterstützung bei allen Oberflächen-Meßproblemen und zahllose Diskussionen.

Den Herren Dipl.-Chem. W. Socher und A. Pusch sowie Herrn Hartl für die Beratung und Unterstützung bei allen Computer-Problemen.

Frau Dr. Müller-Koelbl (Fa. Siemens, Karlsruhe) und Herrn Dipl.-Chem. P. Bartnizek (Fa. Braun, Neufahrn) für die Diffraktometer-Messungen.

Herrn Dr. B. Tereczki für die tatkräftige Unterstützung in allen experimentellen Fragen.

Frau G. Dieterle und Herrn A. Guggenberger für die sorgfältige Bearbeitung der ihnen übertragenen Aufgaben.

Dem gesamten Arbeitskreis für ein freundschaftliches und konstruktives Arbeitsklima.

Den Firmen Hoffmann-la Roche (Basel), Perkin-Elmer (Vaterstetten) und Siemens (Karlsruhe) für die freundliche Bereitstellung ihrer Meßeinrichtungen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Die Einordnung mikrokristalliner Kohlenstoffe in die Systematik von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff:	1
1.2 Ruße und Aktivkohlen:	3
1.2.1 Ruße: [1, 3, 4, 5]	3
1.2.2 Aktivkohlen: [1,6]	5
1.3 Oberflächengruppen an Kohlenstoff	5
1.3.1 Oberflächenoxide an Kohlenstoff	6
1.3.2 Stickstoffverbindungen an der Kohlenstoffoberfläche	8
1.4 Elektronische Eigenschaften von Kohlenstoff	10
1.5 Kohlenstoff als Katalysator	12
1.5.1 Historisches (bis 1929)	12
1.5.2 Anorganische Redoxreaktionen	13
1.5.3 Reaktionen mit Wasserstoffbeteiligung	17
1.5.4 organische Oxidationsreaktionen	18
1.5.5 Halogenierungs-/ Dehalogenierungsreaktionen	19
1.5.6 Reaktionen an Komplexen	19
1.5.7 Isomerisierungs-, Polymerisierungs- und Racemisierungsreaktionen an organischen Verbindungen	20
1.5.8 Zusammenfassung	20
2 Thematik dieser Arbeit	24
3 Darstellung und Charakterisierung der Kohlenstoffkatalysatoren	26
3.1 Ausgangsmaterialien	26



3.2 Chemische und thermische Behandlung der Ausgangskohlenstoffe	27
3.3 Bestimmung der spezifischen Oberflächen	28
3.4 Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes der Katalysatoren	28
3.5 Bestimmung saurer und basischer Oberflächengruppen	29
3.6 Syntheseveruche von Stickstoff-Heterocyclen auf der Kohlenstoff-Oberfläche	29
3.7 Reduzierter Eisen(III)chlorid-Graphit	31
3.8 Die Kohlenstoffkatalysatoren	33
3.8.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Katalysatoren	33
3.8.2 Erklärung der Abkürzungen	34
3.9 Die Auswirkungen thermischer und chemischer Behandlungen	40
3.10 Belegung mit Kobalt-N ₄ -Makrocyclen	42
3.10.1 Katalytische Wirkung planarer Metallchelate	42
3.10.2 Herstellung der Kobalt-Makrocyclen	44
3.11 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) an Kohlenstoff- Katalysatoren	49
3.11.1 Allgemeines	49
3.11.2 Experimentelles	49
3.11.3 Eichung des Spektrometers	50
3.11.4 Auswertung	50
3.11.5 Bemerkungen	50
3.11.6 Die Kohlenstoffe für die TPD-Messungen	51
3.11.7 Ergebnisse und Diskussion	53
3.11.8 Zusammenfassung	68
3.12 Versuche zur Messung der Thermokraft von Kohlenstoffen	70
3.12.1 Diskussion der experimentellen Schwierigkeiten	71

3.12.2 Aufbau der Meßapparaturen	71
3.12.3 Meßgeräte	74
3.12.4 Messung der (quasiisotropen) Thermokraft an einem Stab aus polykristallinem Graphit	74
3.12.5 Zusammenfassung	76
3.13 Darstellung von Metall-Träger-Katalysatoren	77
3.13.1 Allgemeines	77
3.13.2 Herstellung Edelmetall-belegter Kohlenstoff Katalysatoren	78
3.14 Die Bestimmung der Dispersion und Teilchengröße der Edelmetalle auf Kohlenstoffträgern	83
3.14.1 Einleitung	83
3.14.2 CO- und H ₂ -Chemisorption an mit Edelmetall belegten Kohlenstoff-Katalysatoren	85
3.14.2.1 Experimentelle Anordnung	85
3.14.2.2 Vorversuche und experimentelle Schwierigkeiten	86
3.14.2.3 Beschreibung der standardisierten Versuchsdurchführung	87
3.14.3 Auswertung	88
3.14.4 Ergebnisse	93
3.14.5 Diskussion der Ergebnisse	93
3.14.6 Kritik	96
3.15 Teilchengröße-Bestimmung durch Röntgen- Linienverbreiterungsanalyse (XRD-LBA)	98
3.15.1 Allgemeines	98
3.15.2 Bestimmung der Teilchengröße an zwei mit Pd belegten Proben Anthralur STA	99
3.15.3 Ergebnisse	100
3.15.4 Vergleich der röntgenografischen Bestimmung mit den Chemisorptionswerten	102
3.16 Untersuchung der Porenstruktur an mit Palladium belegten Anthralur-Katalysatoren	104
3.16.1 Experimentelles	104
3.16.2 Auswertung	107

3.17 Photoemissionsstudien an ausgewählten Anthralurkatalysatoren	123
3.17.1 XPS-Untersuchungen unterschiedlich vorbehandelter Anthralurkatalysatoren	123
3.17.2 XPS- und UPS-Messungen an mit Pd belegten Anthralur Katalysatoren mit und ohne NH_3 -Vorbehandlung	130
3.18 Raster-Elektronenmikroskopie an einigen mit Palladium belegten Anthralurkatalysatoren	141
4 Katalytische Reaktionen	143
4.1 Die katalytische Oxidation von schwefliger Säure	143
4.1.1 Meßprinzip	143
4.1.2 Experimentelles	143
4.1.3 Ergebnisse und Diskussion	145
4.2 Die Oxidation von Methanol	162
4.2.1 Experimentelles	162
4.2.2 Ergebnisse und Diskussion	164
4.3 Die Oxidation von Cyanid zu Cyanat an Kohlenstoffen	172
4.3.1 Experimentelles	172
4.3.2 Vorversuche	173
4.3.3 Goldadsorption aus $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Lösungen	180
4.4 Autoxidation von Kohlenstoff im alkalischen Medium	183
4.4.1 Experimentelles	183
4.4.2 Ergebnisse	185
4.5 Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden an Kohlenstoffkatalysatoren	190
4.5.1 Allgemeines	190
4.5.2 Experimentelles	192

4.5.3 Ergebnisse und Diskussion	193
4.5.3.1 HCl-Eliminierung aus n-Hexylchlorid	193
4.5.3.2 Die Aktivität von Kobalt-Makrozyklen auf verschiedenen Trägern	197
4.5.3.3 HCl-Eliminierung aus 1-Isobutylchlorid und 1,2-Dichlorethan	200
4.5.3.4 Messungen an n-Hexylbromid und n-Butylchlorid	202
4.5.4 Zusammenfassung	205
4.6 Ethan-Hydrogenolyse an Metall-Kohlenstoff-Katalysatoren	207
4.6.1 Einleitung	207
4.6.2 Experimentelles	210
4.6.3 Ergebnisse und Diskussion	215
4.6.3.1 Voruntersuchungen	215
4.6.3.2 Messungen an verschiedenen mit Pd belegten Anthralur- katalysatoren	217
4.6.3.3 Weitere Messungen	224
4.7 Dehydrierung und Hydrierung an mit Edelmetall belegten Kohlenstoffen	225
4.7.1 Dehydrierung von Cyclohexan	225
4.7.1.1 Experimentelles	225
4.7.1.2 Ergebnisse	227
4.7.2 Hydrierung von Cyclohexen in der flüssigen Phase	233
4.7.2.1 Allgemeines	233
4.7.2.2 Experimentelles	233
4.7.2.3 Ergebnisse	236
5 Gesamtzusammenfassung	243
6 Literaturverzeichnis	248

1 Einleitung

1.1 Die Einordnung mikrokristalliner Kohlenstoffe in die Systematik von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff

Bei Kohlenstoff in seiner sp^2 -Modifikation besteht ein fließender Übergang zwischen der idealen Graphitstruktur und extrem fehlgeordnetem Material, das früher als amorpher Kohlenstoff bezeichnet wurde. Die wahrscheinlichste Fehlordnung wird durch Stapelfehler der zweidimensionalen Graphenschichten* in c-Richtung hervorgerufen. Bei regelloser Verdrehung und Verschiebung der Schichten um die c-Achse spricht man von **turbostratischer** Ordnung. Röntgenographisch manifestieren sich diese Gitterstörungen durch Auftreten von Kreuzgitterreflexen, die den Verlust der dreidimensionalen Ordnung belegen. Wird zusätzlich die zweidimensionale Ordnung der Graphenschichten durch Risse, Knicke und Falten gestört, findet man zunehmend diffuse Röntgenreflexe. Man kann solche extrem gestörten Strukturen nun als röntgenamorph bezeichnen. Genauere Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie zeigen jedoch meist kleine kristalline Bereiche mit einem Durchmesser von 1.5 bis 3 nm. Es hat sich deswegen die Bezeichnung **mikrokristalline** Kohlenstoffe eingebürgert. Zu dieser Gruppe zählen fast alle Kohlenstoffe, die durch Fest- und Flüssigphasenpyrolyse organischer Ausgangssubstanzen sowie durch unvollständige Verbrennung hergestellt werden. Kohlenstoff in der Graphit-Modifikation stellt aufgrund seiner enorm vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten eines der technisch wichtigsten Materialien dar. Eine kompakte Einführung in dieses weite Gebiet findet man in Ref. [1].

* Unter Graphenschichten versteht man die einzelnen sp^2 -Schichten des Graphitgitters

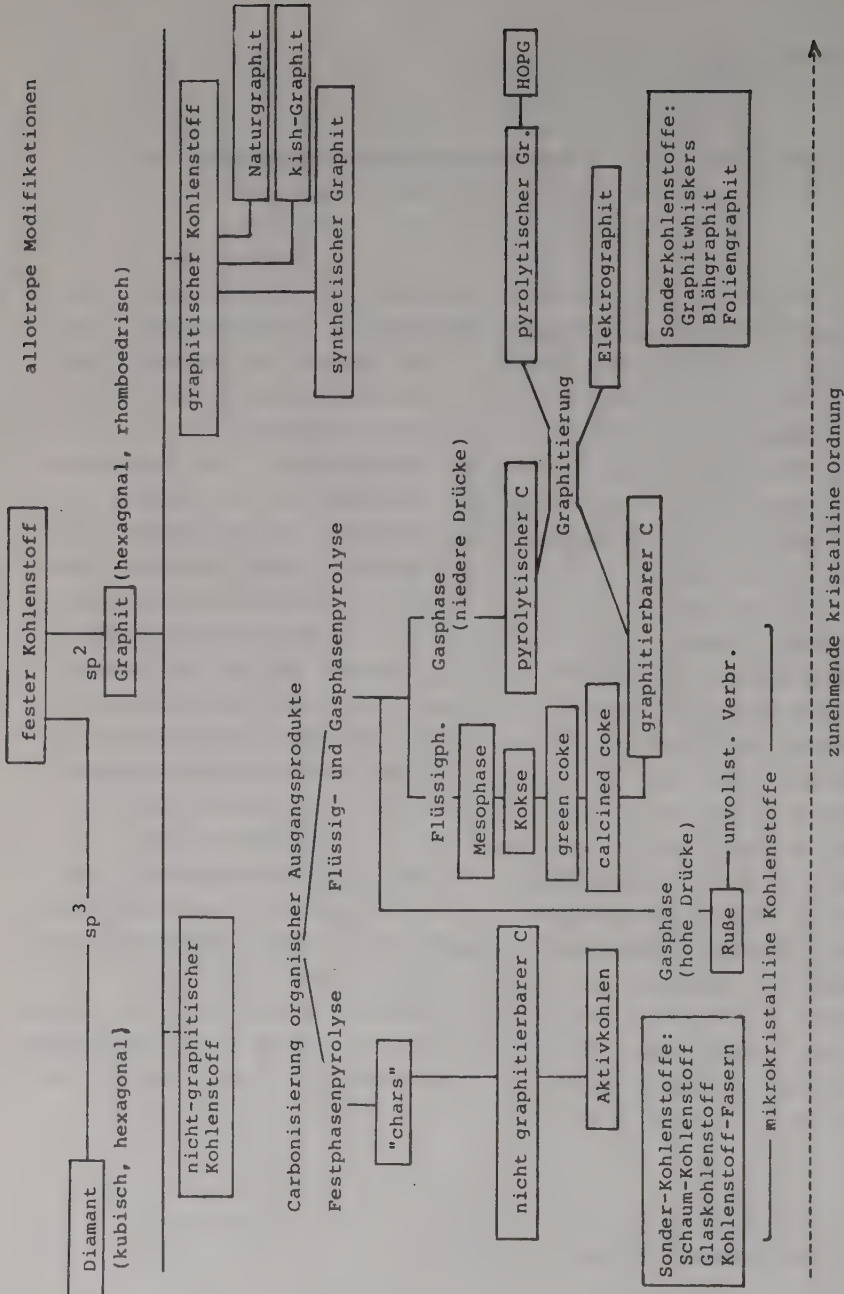


Tabelle 1: Systematik der wichtigen Kohlenstoff-Materialien

Erst in jüngster Zeit entstanden die Bestrebungen, die immer weiter wachsende Zahl von Kohlenstoffmaterialien vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkt aus exakt zu definieren [2].

Tab. 1 zeigt eine Systematik der wichtigsten Kohlenstoffe sowie die Einordnung der mikrokristallinen Kohlenstoffe in dieses Schema.

1.2 Ruße und Aktivkohlen

1.2.1 Ruße: [1, 3, 4, 5]

Ruße bestehen aus feinteiligem elementaren Kohlenstoff mit Beimengungen anderer Elemente wie Sauerstoff, Wasserstoff Schwefel und Stickstoff; sie gehören wegen ihrer Feinteiligkeit zu den kolloiden Systemen.

Ihre Darstellung erfolgt allgemein durch unvollständige Verbrennung oder thermische Spaltung gas- oder dampfförmiger Kohlenwasserstoff-Gemische. Rein aliphatische Edukte ergeben geringere Rußausbeuten, jedoch werden Ruße auch aus nichtaromatischen Verbindungen (Erdgas, Acetylen, Erdöl mit geringem Aromatenanteil) hergestellt. Eine Übersicht über moderne und klassische Herstellungsverfahren gibt Tabelle 2. Haupteinsatzgebiete für Ruße sind Füllmittel für Gummi und Elastomere, insbesondere Reifen sowie Schwarzpigmente.

Strukturell bestehen sie aus turbostratischen, stark gestörten Graphen-Schichtpaketen mit kohärent streuenden Bereichen zwischen 1.5 und 2.5 nm. Diese Schichten lagern sich bei der Pyrolyse konzentrisch um einen Kristallisationskeim und bilden so kugelförmige Primärstrukturen, deren Ordnungsgrad von innen nach außen hin zunimmt. Die Durchmesser dieser Kugeln sind abhängig vom Herstellungsverfahren und schwanken zwischen 5 und 500 nm. Die Primärteilchen bilden häufig verzweigte, kettenartige Aggregate, die als Sekundärstruktur (häufig auch nur als "Struktur") bezeichnet werden.

Tabelle 2: Ruß - Herstellungsverfahren

Ruß	Verfahren	Rohstoffe	Beschreibung
Furnace black	unvollständige Verbrennung	Erdöl, Steinkohleteeröle	Eindüsen des Rohstoffs in Öfen bei begrenzter Luftzufuhr und 1200 - 1900° C
Flammruß	"	"	Öl wird in flachen Schalen bei begrenzter Luftzufuhr verbrannt
dt. Gasruß (modifiziertes channel Verfahren)	"	Steinkohleteeröle, Anthracenöle	Das verdampfte Rohmaterial verbrennt in Diffusionsflammen, Ruß wird an wassergekühlten Trommeln abgeschieden
channel black	"	Erdgas	Erdgasflamme wird an kalten Eisenplatten (channels) abgeschreckt. (nicht mehr angewandt)
Thermalruß	thermische Spaltung	Erdgas	Ergas wird in vorgeheizten Kammern bei 1400° C thermisch zersetzt
Acetylenruß	"	Acetylen	exotherme Reaktion, erhält sich selber
Lichtbogenruß	"	niedere Kohlenwasserstoffe	Zersetzung im elektrischen Lichtbogen

Bei thermischer Nachbehandlung von Rußen setzt bei 1200 - 1300°C Graphitierung ein: es bilden sich zunehmend oxidationsresistente und hydrophobe Polyederstrukturen. Die spezifische Oberfläche nimmt Werte zwischen 5 bis 10 m²/g für Thermalruße und 150 m²/g bei Gasrußen an. Nachoxidierte Farbruße weisen bis zu 900 m²/g auf.

1.2.2 Aktivkohlen: [1,6]

Aktivkohlen sind hochporöse Kohlenstoffmaterialien, die durch Festphasenpyrolyse dreidimensionaler Polymere natürlichen Ursprungs, wie Holz, Nußschalen, Torf unter Zusatz dehydratisierender Substanzen wie ZnCl₂ oder H₃PO₄ und/oder nachträglich Aktivierung mit sauerstoffhaltigen Gasen wie CO₂ oder Wasserdampf bei Temperaturen von 800 - 1000°C hergestellt werden. Vor allem bei chemischer Aktivierung werden auch nicht carbonisierte Rohstoffe eingesetzt.

Ihre Struktur besteht aus kleinsten Kristalliten mit einem maximalen Durchmesser von 2.5 nm, die durch zwischenliegenden amorphen Kohlenstoff sowie Heteroatome wie Sauerstoff und Stickstoff dreidimensional verbrückt sind. Die Aktivierung bewirkt die Ausbildung einer hohen Porosität, wobei zwischen Mikroporen (ø bis 2 nm), Meso- (ø 2 bis 50 nm) sowie Makroporen (ø über 50 nm) unterschieden werden kann. Diese Poren bewirken eine hohe innere Oberfläche mit (fiktiven) Werten von 500 - 1800 m²/g und damit ein hohes Adsorptionsvermögen.

Ihre Verwendung beruht zumeist auf dem eben genannten Adsorptionsvermögen: Entfärbung, Gasschutz, Rauchgasentschwefelung, Lösungsmittelrückgewinnung, Katalyse.

1.3 Oberflächengruppen an Kohlenstoff

Da bei abnehmender Kristallitgröße eines Festkörpers der Anteil an Oberflächenatomen immer größer wird, gewinnen Art und Menge funktioneller Oberflächengruppen für die chemischen und physikalischen Eigenschaften mikrokristalliner Kohlenstoffe stark an Bedeutung.

Die Literatur über Art, Analyse und Reaktionen funktioneller Gruppen an Kohlenstoff ist derart umfangreich, daß an dieser Stelle nur vier repräsentative Review-Artikel genannt werden sollen; nur in speziellen Fällen wird auf Originalarbeiten verwiesen werden. Gute Überblicke über frühere Arbeiten geben Boehm [12] und Puri [7]. Eine sehr umfangreiche Arbeit ist kürzlich von Boehm und Knözinger erschienen, die sich allerdings nicht auf Kohlenstoffoberflächen beschränkt [8]. Von Donnet [5] stammt eine sehr kompakte und aktuelle Darstellung der Identifikationsreaktionen funktioneller Oberflächengruppen.

1.3.1 Oberflächenoxide an Kohlenstoff:

Bedingt durch Ausgangsmaterialien und Herstellungsprozeß sind bei Kohlenstoffen die weitaus häufigsten Oberflächengruppen Oxide. Durch Adsorption von Basen und Säuren konnte zwischen sauren und basischen Oberflächen-Oxiden unterschieden werden, wobei die Menge der maximal gebildeten basischen Oxide viel kleiner ist als die maximale Anzahl saurer Oxide. Außerdem sprechen viele Untersuchungsergebnisse auch für die Existenz chinonartiger Gruppen an der Oberfläche.

Saure Oberflächen-Oxide entstehen immer dann, wenn Kohlenstoffe während oder nach der Herstellung mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 300 und 750°C in Berührung kommen. Aus diesem Grund enthalten alle Aktivkohlen sowie die Mehrzahl der Ruße überwiegend saure Oberflächenoxide. Auch durch NaBoxidation mit Oxidationsmitteln wie Permanganat, Hypochlorit, Nitriersäure oder Peroxodisulfat lassen sich große Mengen saurer Oberflächen-Oxide erzeugen.

Über die Natur der sauren Oxide auf der Kohlenstoffoberfläche bestand insofern schon früh Einigkeit unter den Autoren, daß es sich bei ihnen um organischen funktionellen Gruppen ähnliche Funktionen handelt. Hofmann [18] sowie Boehm et al. [9, 10] wendeten zur genaueren Unterscheidung eine selektive Neutralisationstechnik mit Basen unterschiedlicher Stärke an und postulierten die Existenz mindestens vier verschiedener unterschiedlich acider Gruppen: Diese sind, in der Reihenfolge abnehmender Acidität, Carboxyl-, Lacton- (Lactol-), phenolische (enolische) sowie Carbonyl-Gruppen. Über 950°C zersetzen sich die stabilsten dieser Oxide, jedoch beginnt die Zersetzung der weniger stabilen Gruppen (Carboxyle) bereits unter 300°C .

Basische Oberflächenoxide entstehen bevorzugt, wenn Kohlenstoff bei hohen Temperaturen (oberhalb von $900 - 950^{\circ}\text{C}$) von seinen Oberflächengruppen befreit wird und dann bei Raumtemperatur mit Sauerstoff und Wasser in Kontakt kommt. Für die Klärung der Natur der basischen Oberflächengruppen gab es verschiedene Ansätze (vergleiche z. B. [11], [12], [13]). Boehm und Voll beschrieben dann nach einer Reihe von Untersuchungen des chemischen Reaktionsverhaltens die basischen Oberflächenoxide als pyronartige Strukturen mit ether- und carbonylartig gebundenem Sauerstoff [14]. Ferner beschrieben diese Autoren nach ihren Beobachtungen die Bildung dieser Gruppen als zweistufige Reaktion: Der stabiler gebundene, etherartige Sauerstoff wird in einer ersten Chemisorptionsreaktion aus trockenem Sauerstoff gebunden, während der Carbonylsauerstoff an carbenartigem Kohlenstoff erst danach und nur in Gegenwart eines Protonendonators (also Wasser) gebildet wird. Die Autoren bemerken jedoch, daß die Einteilung in saure und basische Oxide nicht alle existierenden Oberflächenoxide beschreibt. So steht eine vollständige Klärung der Struktur aller Oberflächenoxide noch aus.

Generell muß zu Oberflächengruppen an Festkörpern jedoch bemerkt werden, daß der Vergleich mit Funktionen, die in einfachen organischen Verbindungen vorhanden sind, zumindest kritisch betrachtet werden muß, da diese Strukturen, wie sowohl chemische als auch spektroskopische Untersuchungen bis heute

zeigen, nicht als einfache, unabhängige und nicht assoziierte Strukturen zu beschreiben sind.

1.3.2 Stickstoffverbindungen an der Kohlenstoffoberfläche:

Die Oberflächenverbindungen von Kohlenstoff mit Stickstoff wurden weit weniger untersucht als die Sauerstoffkomplexe. Einige wichtige Untersuchungen sollen hier kurz aufgezeigt werden.

1948 fand Emmett [15], daß eine entgaste, sauerstoff-freie Holzkohle beträchtliche Mengen von Stickstoff aufnimmt, wenn man sie mit Ammoniak bei Temperaturen zwischen 750 und 900°C behandelte. Die Stickstoffverbindungen erwiesen sich als äußerst stabil und konnten erst bei Temperaturen von 900 bis 1200°C vollständig zersetzt werden. Die Zersetzungsprodukte waren hauptsächlich elementarer Stickstoff und geringere Anteile von Blausäure und Ammoniak.

Ammoniakbehandlung von Graphiten und Aktivkohlen bei 300°C [16, 17] band die Stickstoffspezies nicht so fest an die Oberfläche, da sie bei relativ niedrigen Temperaturen mit Wasserstoff vollständig als Ammoniak wieder abgelöst werden konnten. Man folgerte daraus die Existenz von Nitrilgruppen.

Hofmann und Ohlerich [18] heizten stark anoxidierte Zuckerkohle bei Temperaturen zwischen 110 und 410°C im trockenen Ammoniakstrom und schlossen aus dem temperaturabhängigen Sauerstoff/Stickstoffverhältnis auf die Bildung von Ammoniumsalzen mit Carboxylgruppen bei niedriger Temperatur, auf Amidbildung ab Temperaturen von 300°C.

Puri und Mahajan [19] postulierten zwei Reaktionsmöglichkeiten der Kohlenstoffoberfläche mit Ammoniak: Neutralisation von sauren Oxiden und Fixierung in nichthydrolysierbarer Form, wobei sich das Verhältnis zwischen beiden Bindungsarten mit zunehmender Behandlungstemperatur zugunsten der nicht hydrolysierbaren Form verschiebt.

Zumeist wurden Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb 450°C durchgeführt, wobei sich übereinstimmend ergab, daß die aufgenommene Stickstoffmenge mit der Anzahl saurer Oxide korre-

liert. Dies zeigte sich auch bei der Behandlung mit Methylamin [20].

Boehm und Voll [14] zeigten jedoch, wie die pyronartigen basischen Oxide über Austausch des etherisch gebundenen Sauerstoffs mit Ammoniak reagieren können: auf diese Weise wird Stickstoff sogar aus wässriger Lösung heterocyclisch in die Peripherie der Graphenschichten eingebaut.

Erst in neuerer Zeit fanden in Hinblick auf die Modifikation katalytischer Eigenschaften über Darstellung und Natur von Stickstoffverbindungen auf Kohlenstoffoberflächen wieder Untersuchungen statt.

Tereczki [21] setzte verschiedene parakristalline Kohlenstoffe mit oxidierenden und reduzierenden stickstoffhaltigen Verbindungen bei Temperaturen bis zu 900°C um und untersuchte die entstandenen Stickstoffspezies mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Abgesehen von klar identifizierbaren Nitro-Gruppen bei oxidativer Behandlung zeigte die Ammoniakbehandlung bei Temperaturen über 600°C mindestens zwei verschiedene Stickstoffpeaks in einem Bereich von 398 bis 400.5 eV. Durch Vergleichsmessungen an organischen Heterocyclen ordnete Tereczki den niederenergetischen Peak einem substitutionell ins Gitter gebundenen Stickstoff zu, den anderen Amin- oder Amidgruppen. Vergleiche mit stickstoffhaltigen Ausgangskohlenstoffen zeigten den niederenergetischen Peak nicht. Bei Behandlung mit einer KCN-Schmelze sank der niederenergetische Peak nochmals um fast 1 eV ab.

1.4 Elektronische Eigenschaften von Kohlenstoff

Bedingt durch seinen strukturellen Aufbau, zeigt Graphit in allen seinen physikalischen Eigenschaften starke Anisotropie. Nach allen bisherigen Erkenntnissen kann man gut geordneten Graphit in Schichtrichtung als metallischen Leiter, senkrecht dazu als Halbleiter bezeichnen. Mit zunehmender Störung der Idealstruktur werden die physikalischen Eigenschaften immer isotroper und die elektrische Leitfähigkeit sinkt auf das Niveau von Halbleitern. Die einzigartige Struktur des Graphits fordert schon seit langem zu zahlreichen quantentheoretischen Behandlungen der Bandstruktur heraus. Eine nach wie vor als Standard angesehene sehr genaue Berechnung ist das Bändermodell von Slonczewski und Weiss [22]. Sehr umfangreiche, neuere Überblicke sowie vollständige Literatursammlungen über diese Bestrebungen stammen von Spain [23, 24] sowie von Kelly [25]. Qualitativ läßt sich die Entstehung einer Bandstruktur durch zunehmende Annelierung aromatischer C_6 -Einheiten erklären. Bei zunehmender Größe der aromatischen Einheiten wird der Abstand zwischen den HOMO's und den LUMO's immer geringer. Bei einem unendlich großen polykondensierten Aromaten, wie ihn eine Graphenschicht darstellt, sollten sich die aus den HOMO's und LUMO's gebildeten Valenz und Leitungsbänder gerade berühren und das Fermi-niveau genau an der Berührungskante der beiden Bänder liegen. Eine solch idealisierte Betrachtung trifft aber weder auf idealen Graphit noch auf die zahlreichen schlechter geordneten Kohlenstoffe zu.

Zunächst muß eine korrekte Betrachtung auch den Einfluß der dreidimensionalen Anordnung der Graphenschichten berücksichtigen; dies führt, sobald die dreidimensionale Ordnung beginnt, sich auszubilden, zur Überlappung der Bänder [26]. Diese Tatsache ist sowohl theoretisch als auch experimentell hinreichend bewiesen worden [23].

Durch Temperaturbehandlung graphitierbarer Ausgangsmaterialien kann der gesamte Größenbereich von kondensierten Aromaten über Kokse bis hin zu polykristallinem Graphit durchfahren werden. Wird bei etwa 500°C der Existenzbereich definierter Moleküle verlassen, beginnt das Fermi-niveau trotz zunehmender Verkürzung des Bandabstandes bis zu hin einer Behandlungstemperatur von 1200 bis 1300°C stetig abzusinken. Mit weiter zunehmender Temperatur steigt das Fermi-Niveau wieder an, bis es sich bei gut kristallinem Graphit wieder in der Überlappungszone beider Bänder befindet [27, 28]. Der Grund dafür liegt in der Bildung von Elektronenfallen bei beginnender Carbonisierung der kondensierten Aromaten: an der Peripherie der Aromatenschichten bilden sich Oxide, zudem lokalisieren zahllose Gitterstörungen die das Valenzband bildenden π -Elektronen. Dies führt zur stetigen Absenkung des Fermi-Niveaus. Steigt die Temperatur weiter, so nimmt die Zahl der Oberflächenoxide infolge Zersetzung ab, zudem verbessert sich die kristalline Ordnung stetig und das Fermi-niveau steigt wieder an. Weiter fand Mrosowski [29] bei der Temperaturbehandlung graphitierbarer Kohlenstoffe durch ESR- und Hall-Effekt-Messungen, daß die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband schon bei einer Temperatur von ca. 1300°C verschwindet; graphitierbare Materialien, die dieser Behandlung unterzogen werden, bezeichnet man als kalzinierte Kokse. Daher vermutete Mrosowski eine Bandüberlappung schon im Temperaturbereich zwischen dem Bandschluß und beginnender Ausbildung der dreidimensionalen Ordnung (Graphitierung). Durch eine Versuchsreihe mit schrittweiser Donator- und Akzeptordotierung und nachfolgender sukzessiver Entfernung der Dotierungen verschob er das Fermi-niveau auf verschiedene Positionen im Bereich beider Bänder und erhielt durch ESR- und Hall-Messungen experimentelle Bestätigung einer Bandüberlappung. Eine befriedigende theoretische Erklärung für diese Befunde existiert noch nicht. Klar ist jedoch, daß eine quantenmechanische Beschreibung ausgehend von einer idealen Graphitstruktur für derart ungeordnete Systeme nicht möglich sein dürfte.

1.5 Kohlenstoff als Katalysator

Die katalytischen Eigenschaften von Kohlenstoffen sind seit langem Gegenstand verschiedenster Untersuchungen. Mikrokristalliner Kohlenstoff bietet sich aufgrund seiner hohen Oberfläche, seiner Oberflächenchemie (die durch chemische und thermische Behandlung noch in weiten Grenzen variiert werden kann) und nicht zuletzt seines günstigen Preises als Katalysator an.

Dennoch werden nur relativ wenige großtechnische Prozesse mit Kohlenstoff als Katalysator betrieben [1]. Auch wandte sich die in den letzten beiden Jahrzehnten explosionsartig gewachsene Katalyseforschung vor allem anderen Katalysatoren wie Mischoxiden und Metallen auf weitgehend inerten Trägern wie SiO_2 oder Al_2O_3 zu. Der Grund dafür liegt zum einen in den meist höheren Leistungen dieser Katalysatoren im Vergleich zu den Kohlenstoffen, zum anderen an der Notwendigkeit gut definierter Katalysatorsysteme für grundlegende Untersuchungen sowie theoretische Studien.

Infolgedessen waren die Untersuchungen an Kohlenstoffkatalysatoren in den letzten Jahren nicht allzu zahlreich, wenn man von den etwas häufigeren sowjetischen Publikationen absieht, die dem Autor meist nicht zugänglich waren.

Auch die Reviewliteratur beschränkt sich seit 1945 auf wenige Artikel, Erwähnungen in allgemeineren Publikationen nicht eingerechnet [30 - 34].

Im folgenden soll ein Überblick über die bisherigen Arbeiten gegeben werden, der jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, da sich ein Großteil der technischen Forschung in der Patentliteratur befindet.

1.5.1 Historisches (bis 1929):

Die wohl ersten ernstzunehmenden Untersuchungen führte Calvert 1867 aus [35]. Er oxidierte verschiedene organische Verbindungen wie Ethanol, Methanol und Alkene verschiedener Kettenlänge an glühender Holzkohle, ebenso gelang ihm die Oxidation von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Phosphin.

Merz und Holzmann [36] erkannten die Möglichkeit der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen, die 1929 durch Jones [37] genauer untersucht wurde. Frühe Patente zeigen die technische Bedeutung von Kohlenstoffkatalysatoren bei der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure [38] sowie bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff [39]. Freundlich und Bierke [40] stellten bereits mechanistische Überlegungen über die Oxidation von Phenylthioharnstoff an Blutkohle an. Feigl [41] berichtete über die Oxidation von Sulfiden und Jodiden sowie 14 weiterer anorganischer Substanzen in wässrigen Lösungen an Holzkohle; er wurde jedoch von Oryng [42] kritisiert. Meyerhof [43] oxidierte Kohlehydrate in Gegenwart von Phosphorsäure an Kohlenstoff. Sehr umfangreiche Untersuchungen über die Oxidation von Oxalsäure, α -Aminosäuren sowie den Wasserstoffperoxidzerfall stellte Warburg [44 - 47] an, die auch die Arbeiten von Rideal und Wright [48] über die Oxidation organischer Dicarbonsäuren beeinflussten. Lemoine [49] stellte 1907 wohl als erster die beschleunigte Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Holzkohlen fest. Firth und Watson [50 - 52] beschäftigten sich dann intensiver mit dieser Zerfallsreaktion. Schon früh erkannte Paterno [53] die Möglichkeit der Phosgenbildung aus Chlor und Kohlenmonoxid an Tierkohle. Atkinson et al. [54] beschäftigten sich ebenfalls mit dieser Synthese.

1.5.2 Anorganische Redoxreaktionen:

Lamb und Elder [55] oxidierten Eisen(II)-Sulfat an Kokosnußholzkohle mit Sauerstoff und stellten eine Peroxidbildung an der Aktivkohle in saurer Lösung fest. Kutzelnigg [56] beobachtete die Beschleunigung der Luftoxidation von $K_4Fe(CN)_6$ durch eine kommerzielle Medizinalkohle. Kolthoff [57] fand bei der Hexacyanoferrat(II)-Oxidation eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Aktivierungstemperatur des Kohlenstoffs: Holzkohlen, die zwischen 900 und 1000°C aktiviert wurden, waren sehr aktiv, eine bei 400°C aktivierte Kohle kaum. Weiter beschreibt Kolthoff die Zersetzung von Thiosulfat in Gegenwart derartig aktivierter Holzkohlen [57, 58]. Er fand hier den gleichen Effekt. King [59] beobachtete leider das exakte Gegenteil bei der Oxidation von Hexacyanoferrat, Arse-

nit, Nitrit und Chinol; er begründete diese Befunde damit, daß Kolthoff's Untersuchungen in gepufferten Lösungen stattfanden, seine Substanzen jedoch in reinem Wasser gelöst waren. Haring, Larsen und Walton [60, 61] untersuchten unter anderem die Autoxidation von Zinn(II)-Chlorid und Kaliumureat an aktivierter Zuckerkohle; sie fanden für Zinnchlorid ein Maximum der Aktivität bei einer Aktivierungstemperatur von 550°C , ab 650°C wieder einen starken Abfall. Bei Kaliumureat wurde eine stetige Aktivitätszunahme mit der Aktivierungstemperatur der Aktivkohle beobachtet. Rao und Hougen [62] führten die Oxidation von NO zu NO_2 an Kohlenstoff durch. Sehr umfangreiche Untersuchungen über die Oxidation einer ganzen Reihe von Anionen stellten Puri et al. [63] an. Diese Gruppe fand wiederum eine positive Korrelation der Aktivität mit der Anzahl der sauren Oxide.

Mit der Oxidation von Nitrit und Cyanid in Fabrikabwässern an Aktivkohlen beschäftigten sich Höke und Wittbold [64, 65]. Die Oxidation von Cyanid zu Cyanat spielt unter Umständen auch bei der Abscheidung von Gold(I)-Cyaniden an Aktivkohle, die bei der Cyanidlaugerei von Bedeutung ist, eine Rolle [66, 67, 68]. Über Spuren von Chlorbildung aus Chlorwasserstoff an Aktivkohlen berichteten Boehm und Voll [69].

Die Oxidation von Schwefeldioxid und schwefliger Säure:

Die Literatur über diese Reaktion ist aufgrund der technischen Relevanz relativ zahlreich, wobei es sich in der Mehrzahl allerdings um Patentrechnik handelt.

Eine mehr technische Untersuchung stammt von Pearl und Benson [70] die eine kommerzielle Aktivkohle zur Entfernung von Sulfiten aus Abwässern verwendeten. Eine sowjetische Arbeitsgruppe beschäftigte sich mit dem Einfluß von Oberflächenoxiden auf die katalytische Aktivität [71] und der Kinetik [72]. In einer Reihe detaillierter Untersuchungen fand Siedlewski [73, 74] durch ESR-Untersuchungen, daß freie Oberflächenradikale als Adsorptionszentren für SO_2 fungieren und die Chemisorption von O_2 zur Bildung freier Oberflächenradikale führt. Jüntgen und Dratwa [75] stellten fest, daß ein mit Sauerstoff vorbehandelter Kohlenstoff wesentlich aktiver als ein unbehandelter

ist. Auch eine japanische Gruppe [76] stellte eine solche Korrelation fest und postulierte ein Mitwirken von Chinongruppen auf dem Kohlenstoff. Die Patentliteratur ist so zahlreich, daß an dieser Stelle nur zwei neuere deutsche Patente [77, 78] willkürlich herausgegriffen werden sollen. Jüngere Publikationen beschäftigen sich mit der Schwefelsäurebildung an atmosphärischen Rußteilchen (soot) [79, 80]. Die neueren Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Boehm [21, 81 - 86] zeigten für die Oxidation von schwefliger Säure zweifelsohne, daß die katalytische Aktivität der verwendeten Ruße und Aktivkohlen mit zunehmender Temperaturbehandlung, also auch zunehmender Basizität der Oberfläche, ansteigt, solange nicht übermäßig hohe Behandlungstemperaturen ($>1000^{\circ}\text{C}$) zur vollständigen Entfernung der Oberflächengruppen und bei Aktivkohlen zur Oberflächenverkleinerung führen. Es wurde auch die stark aktivierende Wirkung einer Behandlung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie NH_3 , HCN und KCN für diese Reaktion erkannt. Auch eine japanische Arbeitsgruppe [87, 88] bestätigte positiven Einfluß basischer Oberflächenoxide sowie die stark aktivierende Wirkung von Stickstoff-Oberflächenspezies für die Schwefeldioxid-Oxidation. Jüntgen et al. [113] beschreiben ebenfalls den aktivierenden Effekt einer Behandlung mit Stickstoffverbindungen bei dieser Reaktion.

Oxidation von Schwefelwasserstoff:

Auch diese Reaktion ist von großer technischer Bedeutung, wie schon die frühe Patentliteratur beweist [39]. Zahlreiche neuere Untersuchungen [89- 98] beschäftigen sich mit dem Mechanismus [92, 94, 98], dem Einfluß verschiedener Kohlenstoffe, sowie deren Porenstruktur [89, 90, 91, 93]. Puri erklärte nach mehreren Untersuchungen [95-97] die Anwesenheit ungesättigter Zentren auf der Katalysatoroberfläche verantwortlich für die katalytische Aktivität. Eine aktuelle Beschreibung des Mechanismus wird von Klein und Henning [98] gegeben: dissoziativ chemisorbierter Sauerstoff reagiert in einem Wasserfilm mit Hydrogensulfid unter Bildung von elementarem Schwefel und Wasser. Die Weiteroxidation von Schwefel zu SO_2 ist bei Temperaturen unterhalb 200°C vernachlässigbar.

Dennoch schreiben die Autoren, daß der Mechanismus noch nicht voll verstanden ist.

Der Zerfall von Wasserstoffperoxid:

Die frühen Arbeiten von Lemoine sowie Firth und Watson [49-52] zogen eine Vielzahl weiterer Arbeiten nach sich [59, 61, 82, 99 - 111]. Die relativ frühe Arbeit von Bente und Walton [101] ist deshalb besonders erwähnenswert, weil hier zum ersten Mal Kohlenstoffe aus stickstoffhaltigen Substanzen verwendet werden. Man findet mit diesen Kohlenstoffen fast unmessbar schnelle Umsatzraten. Die späteren Arbeiten befassen sich meist auch mit dem Mechanismus dieser Zerfallsreaktion: Brinkmann [102, 103], Garten und Weiss [104, 105], Smith [107] und Puri [109, 110, 111] zeigen dazu kontroverse Standpunkte. Eine interessante sowjetische Arbeit stammt von Fomenko [106]: mit isotoopenmarkiertem Wasserstoffperoxid wurde festgestellt, daß sich der Gehalt an ^{18}O in der Lösung und an der Kohlenstoffoberfläche angleicht. Eine entgültige mechanistische Erklärung wurde noch nicht gefunden. Die gemeinsamen Ergebnisse aller Untersuchungen stellen zwei Tatsachen fest: die Reaktionsgeschwindigkeit steigt a) mit steigendem pH der Lösung und b) mit steigender Basizität der Katalysatoroberfläche.

Sonstige Redox-Reaktionen:

Eine kurze Zusammenfassung der an Kohlenstoff oxidierbaren Substanzen, jedoch meist ohne Literaturangaben, gibt Smith [32] in seinem Review; auch über Oxidationen ohne molekularen Sauerstoff wie die Reaktion von CO und NO mit Wasser oder N_2O wird berichtet.

Die Zersetzung von H_2S , SO_2 und NO_2 wurde von Walker et al. [112] beschrieben. Puri [97] erwähnt die Reduktion von N_2O an Kohlenstoffen. In jüngster Zeit schließlich gab es einige Arbeiten über die starke Aktivierung von Aktivkohlen durch Stickstoff-Spezies bei der umwelttechnisch wichtigen Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff [87, 88, 113].

1.5.3 Reaktionen mit Wasserstoffbeteiligung:

Damit sind solche Reaktionen gemeint, bei denen auf der Edukt- oder Produktseite elementarer Wasserstoff auftritt. Dazu zählen der H-Isotopen-Austausch [32, 114, 115, 116] sowie die Umwandlung von ortho- in para-Wasserstoff [115, 117]. Der HD-Austausch wird ebenfalls durch Kohlenstoff, der hoher Temperaturbehandlung unterworfen wurde (950°C) stark begünstigt [32]. An Dehydrogenierungsreaktionen sind die Acetonbildung aus Isopropanol [118] sowie die Dehydrierung von Abietinsäure [30] als Beispiele zu nennen.

Häufig untersucht wurde die Bromwasserstoffbildung aus den Elementen. Hofmann et al. beschäftigten sich damit an verschiedenen Sorten von Aktivkohlen, Rußen und Graphiten [119, 120, 121], ebenso Schwab [122] und Clauss, Boehm und Hofmann [123]. Stumpp und Rüdorff [124, 125, 126] deuteten den Mechanismus nach ihren Untersuchungen an Metallhalogenid-Graphitintercalationsverbindungen als Akzeptorreaktion, bei der das adsorbierte Br_2 ein Elektron vom Katalysator erhält. Die Rate war bei dem Akzeptorgraphit deutlich gesenkt. Puri et al. [127] sahen auch hier nach mehreren Untersuchungen, bei denen sie wieder starke Umsatzsteigerungen durch Temperaturbehandlung ihrer Aktivkohlen über 750°C festgestellt hatten, die Anwesenheit ungesättigter Zentren an der Kohlenstoffoberfläche, die sich bei derartigen Temperaturbehandlungen bilden, als entscheidend an. Die Jodwasserstoffbildung läuft nach Puri analog [128].

R. Kurth [82] zeigte, daß Kaliumdotierung von Rußen die Aktivität deutlich steigert, was in Einklang mit Stumpp und Rüdorffs Erklärung steht.

Über die Dehalogenierung von Alkylhalogeniden mit Wasserstoff berichteten Baladin und Patrikeev [129].

Eine in der Katalyseforschung oft getestete Reaktion ist der Ameisensäurezerfall, die Arbeiten an Kohlenstoff als Katalysator sind jedoch eher spärlich. Zwei Arbeiten seien hier erwähnt. Normalerweise gibt es für die Ameisensäure zwei Zerfallswege; die Dehydrierung unter Bildung von H_2 und CO_2 , sowie die Dehydratisierung, die Wasser und CO liefert. Kipling und Wright [130] beobachteten aber die Bildung von Wasser und

CO_2 und erklärten dies mit der (eigentlich nichtkatalytischen) Reaktion von sauren Oberflächengruppen ihrer Ruße mit der Ameisensäure. Stumpp [131] untersuchte die Reaktion an reinem Graphit sowie der CdCl_2 -Intercalationsverbindung und fand sowohl Dehydrierung als auch Dehydratisierung mit den zu erwartenden Produkten. Die Dehydrierung wurde durch die Intercalationsverbindung stärker beschleunigt als durch den reinen Graphit, wohingegen es bei der Dehydratisierung keine Unterschiede zwischen beiden Katalysatoren gab.

1.5.4 Organische Oxidationsreaktionen:

Neben den bereits erwähnten frühen Arbeiten findet man bei Smith [32] eine Liste organischer Oxidationsreaktionen; ausserdem wird zwischen Gasphasen- und Flüssigphasenreaktionen unterschieden.

Bente und Walton [101] oxidierten Hydrochinon in wässriger Lösung an Aktivkohlen, die unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unterworfen worden waren und fanden wie beim H_2O_2 -Zerfall starke Aktivierung durch höhere Temperaturen sowie durch stickstoffhaltige Kohlenstoffe.

Demougin [132] stellte Diethylperoxid aus Ethylether dar.

Tomita et al. [133] untersuchten die Oxidation von Cyclohexen an Rußen und Aktivkohlen und konnten die Aktivität mit der Anzahl der basischen Oberflächengruppen korrelieren. Eine Studie über die biochemisch interessante Oxidation von Creatinin an Aktivkohle stammt von Smith et al. [134].

Die Oxalsäureoxidation wurde in jüngster Zeit wieder untersucht [82, 84], es zeigte sich auch hier ein positiver Einfluß der Hochtemperaturbehandlung. Bei der Oxidation von Methanol wurde der extrem aktivierende Einfluß einer Ammoniakbehandlung bei Temperaturen über 600°C deutlich [135].

Ausnahmslos zeigt sich bei den organischen Oxidationsreaktionen, daß die Aktivität der Kohlenstoffe durch Hochtemperaturbehandlung über 600 bis 700°C , also einhergehend mit der Bildung basischer Oberflächengruppen, positiv beeinflusst wird.

1.5.5 Halogenierungs-/ Dehalogenierungsreaktionen:

Diese Reaktionen zählen zu den wenigen Fällen, bei denen auch in großtechnischen Prozessen Kohlenstoffkatalysatoren eingesetzt werden; dementsprechend befindet sich die meiste Information darüber in der Patentliteratur (vgl. [33]).

Die beiden bekanntesten Fälle, bei denen ausschließlich Aktivkohle als Katalysator Verwendung findet, sind die bereits erwähnte Phosgensynthese sowie die Bildung von Sulfurylchlorid aus SO_2 und Cl_2 (siehe u. a. [1, 30, 136, 137]).

Veröffentlichungen in chemisch-physikalischen Fachzeitschriften über die Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden an Kohlenstoffen existieren nur in geringer Zahl [135, 138-140], obgleich die HCl -Eliminierung aus Dichlorethan zur Bildung von Vinylchlorid ein technisch angewandeter Prozeß ist [1].

Auch Halogenierungsreaktionen an organischen Verbindungen wurden untersucht, z.B. die Chlorierung von Toluol [30, 97] sowie die Bromierung von Chloroform [122].

Kürzlich beobachteten Ryan und Stacey [141] die von Kohlenstoff katalysierte Bildung von Methylenchlorid aus Phosgen und Formaldehyd.

Generell zeigt sich, daß auch die Halogenierungs- und Dehalogenierungsreaktionen durch die Anwesenheit basischer Oberflächengruppen beschleunigt werden. Verschiedene Autoren [33, 122, 135, 140] diskutieren die bei der HBr -Synthese angestellten elektronischen Betrachtungen auch für diese Reaktionen.

1.5.6 Reaktionen an Komplexen:

Die Mehrzahl der Arbeiten auf diesem Gebiet befaßt sich mit der katalytischen Racemisierung optisch aktiver Komplexe [142 - 151], wobei die meisten dieser Autoren kaum Angaben zur Natur der verwendeten Ruße und Aktivkohlen machen oder die Umsatzraten mit den Oberflächeneigenschaften korrelieren.

In der präparativen Chemie werden Kohlenstoffe häufig zur oxidativen Herstellung von Co(III) -Komplexen verwendet. Ein Beispiel einer genauen Untersuchung ist die Oxidation von Co(II) -EDTA [152]; hier konnte die katalytische Aktivität wie bei anderen Oxidationsreaktionen mit der Anzahl der basischen

Oberflächenoxide in Verbindung gebracht werden. Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte auch die katalytische Basenhydrolyse von Hexamminkobaltat(III) [153], die andererseits eindeutig von sauren Gruppen auf der Kohlenstoff-Oberfläche katalysiert wird.

1.5.7 Isomerisierungs-, Polymerisierungs- und Racemisierungsreaktionen an organischen Verbindungen:

Isomerisation und Polymerisation von Olefinen an Kohlenstoffen ist in den letzten beiden Jahrzehnten wieder häufiger untersucht worden. Beispiele für die nicht sehr zahlreichen früheren Arbeiten sind die Untersuchungen über cis/trans-Isomerisierung an Olefinen von Taylor [154], sowie die Benzolbildung aus Acetylen an Aktivkohle [30, 155].

Die neueren Arbeiten befassen sich mit der Polymerisation und Isomerisierung von alpha-Olefinen [156, 157, 158], radikalischer Vinylpolymerisation [159] sowie der kationischen N-Vinylcarbazol-Polymerisation [160]. Ohkita [161] schreibt die Initiierung der kationischen Polymerisation den (sauren) phenolischen OH-Gruppen zu. Diese Arbeitsgruppe untersuchte auch die Polymerisation von Isobutylvinylether [162].

Alle Resultate der genannten Arbeiten sprechen für eine Beschleunigung dieser Reaktionen durch saure Oberflächenoxide. Die Racemisierung optisch aktiven 1,1'-Binaphthyls [163, 164] sowie die Solvolyse des Binaphthol-Phosphorsäureesters [165] untersuchten Pincock et al.: Für die Racemisierung vermutet Pincock die Beteiligung der Graphen-Basisflächen, für die Estersolvolyse das Mitwirken acider Oberflächengruppen.

1.5.8 Zusammenfassung:

Obwohl eine Wertung der relativ zahlreichen frühen Arbeiten infolge unzureichender Charakterisierung der Kohlenstoffe schwierig ist, kann man allgemein sagen, daß ein saurer Oberflächencharakter der Kohlenstoffe lediglich bei Polymerisations- und Isomerisationsreaktionen eine beschleunigende Wirkung ausübt.

Bei den meisten Redox-, Halogenierungs-/Dehalogenierungs-

reaktionen sowie Prozessen mit Wasserstoffbeteiligung lässt sich die katalytische Aktivität mit der Anwesenheit basischer Oberflächengruppen in Verbindung bringen. In neuerer Zeit haben einige Autoren die Modifizierung der katalytischen Aktivität mit der Variation der elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffe in Verbindung gebracht.

Coughlin [33, 166] verglich die von Kohlenstoff katalysierten Reaktionen mit einem von Bond [167] aufgestellten und unverändert gültigen [168] groben Schema, in dem dieser die Reaktionen nach der Leitfähigkeit der Katalysatoren angeordnet hatte. Danach werden Reaktionen mit Wasserstoffbeteiligung mehr durch Metalle, Redoxreaktionen durch Halbleiter und Polymerisationen oder Isomerisationen bevorzugt durch saure, isolatorartige Festkörper katalysiert. Wie in Kap. 1.4 beschrieben, lassen sich die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff durch Herstellung und Nachbehandlung über den ganzen Bereich zwischen Isolatoren und Metallen variieren.

Im Falle mikrokristalliner Kohlenstoffe bedeutet dies, daß durch Hochtemperaturbehandlung mit der Zersetzung saurer Oberflächenoxide Elektronenfallen verschwinden und auch die kristalline Ordnung verbessert werden kann, was nach dem Bändermodell zur Anhebung des Fermi-niveaus führt und die halbmetalischen Eigenschaften verstärkt. Umgekehrt führt eine oxidative Behandlung zu mehr Isolatorcharakter. Zwar bilden sich bei Luftkontakt sofort basische Oxide an der Oberfläche, deren Zahl jedoch, wie bereits erwähnt, weit geringer ist als die maximale Anzahl saurer Oxide. Das katalytische Verhalten der Kohlenstoffe passt ungefähr in das Leitfähigkeitsschema von Bond. Die Schwierigkeit bleibt jedoch, den Einfluß der Oberflächen-Basizität von den elektronischen Effekten zu trennen. Boehm et al. [21, 81, 83- 86, 135, 140] erklären die stark aktivierende Wirkung einer NH_3 -Behandlung bei höheren Temperaturen für Redox- und Dehydrohalogenierungsreaktionen zumindest teilweise mit der Donatorwirkung gerüstinkorporierter Stickstoffatome, die den Charakter der parakristallinen Kohlenstoffe mehr in Richtung Halbleiter verschiebt. Obgleich die Natur der Stickstoffspezies auf der Kohlenstoffoberfläche noch nicht geklärt ist, wie diese Arbeit zeigen wird, deutet eine kürzlich veröffentlichte Arbeit [135] darauf hin, daß der po-

sitive Einfluß einer Ammoniakbehandlung bei der Methanoloxydation nicht allein auf die (natürlich auch eintretende) Erhöhung der Oberflächenbasizität zurückzuführen ist.

Tabelle 3 gibt zur besseren Übersicht eine Systematik der hier zitierten Reaktionen.

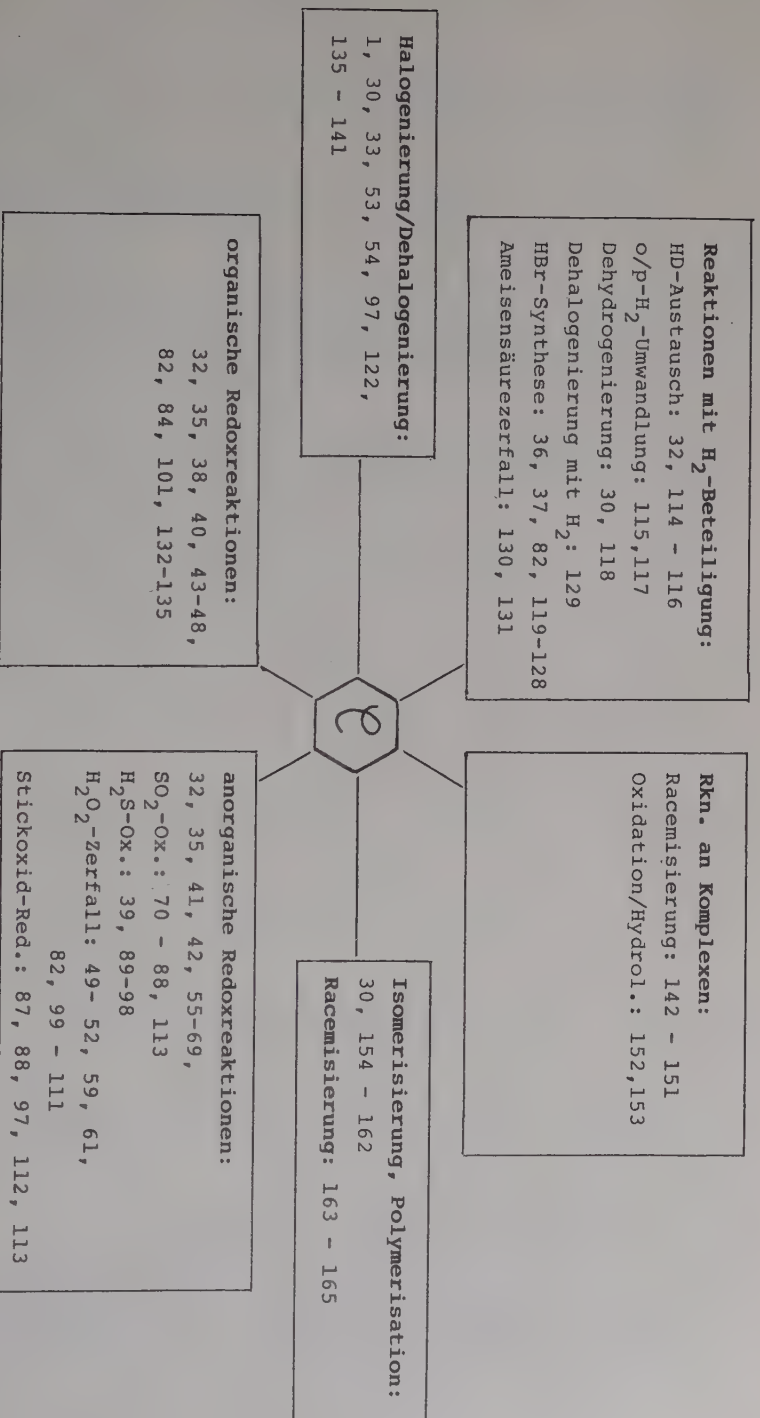


Tabelle 3: Übersicht über die katalytischen Reaktionen an Kohlenstoff
 (Die Zahlen weisen auf die im Text erwähnten Literaturzitate hin)

2 Thematik dieser Arbeit

Heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff werden durch die Reduktion von chemisorbiertem Sauerstoff am Katalysator eingeleitet [169]. Das ist der gleiche Primärschritt wie bei der elektrochemischen Sauerstoff-Reduktion [170]. Mit Ammoniak behandelte Kohlenstoff-Elektroden erwiesen sich als besonders geeignet für die Sauerstoffreduktion [171 - 173].

Mechanistisch kommt es bei der Aktivierung des Sauerstoffs zu einem reversiblen Elektronentransfer, bei dem sich zuerst ein O_2^- -Anion bildet; es ist leicht einzusehen, daß dieser Transfer um so leichter erfolgen wird, je höher die Elektrodendichte in der Nähe des Fermi-Niveaus des Festkörpers ist. Da eine Ammoniakbehandlung von Kohlenstoffelektroden diese Reduktion stark begünstigt, stellt sich die Frage, inwieweit ein Stickstoffeinbau in das elektronische System des Kohlenstoffs eingreift (über die bisher erfolgten Untersuchungen wurde bereits in Kap. 1 berichtet.)

Es wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluß von chemischen und thermischen Behandlungen auf die Aktivität mikrokristalliner Kohlenstoffe bei sehr verschiedenen Reaktionen untersucht; zum einen geschah dies speziell in Hinblick auf die Aktivitätserhöhung durch Ammoniakbehandlung, zum anderen wurden Annahmen über den Mechanismus von Dehydrohalogenierungsreaktionen überprüft, nach denen als Primärschritt - analog dem Mechanismus der Bromwasserstoff-Synthese - ebenfalls ein Elektronentransfer zum Substrat erfolgen sollte. Diese These wurde auch durch die Verwendung von auf Kohlenstoffen dispergierten, planaren N_4 -Übergangsmetall-Makrocyclen als Katalysatoren überprüft.

Des weiteren erfolgten Untersuchungen verschiedener organischer und anorganischer Oxidationsreaktionen.

Ein Schwerpunkt der Arbeit lag in Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Behandlungen des Kohlenstoffträgers auf die katalytische Aktivität von dispergierten Edelmetallen. Dazu wurde neben einigen Oxidationsreaktionen die Hydrogeno-

lyse von Ethan als Testreaktion verwendet. Zur Charakterisierung der aktiven Metalloberfläche wurden neben den Chemisorptionsmessungen sogenannte strukturinsensitive Reaktionen mit Wasserstoffbeteiligung (Cycohexan-Dehydrierung, Cyclohexen-Hydrierung) getestet.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung der Katalysatoren durch physikalische und chemische Methoden, wobei hier der Schwerpunkt auf der Untersuchung der durch Ammoniakbehandlung gebildeten Oberflächen-Stickstoffspezies und der Charakterisierung der auf den Kohlenstoffträgern dispergierten Edelmetalle lag. Im zweiten Teil erfolgt dann die Besprechung der durchgeführten katalytischen Reaktionen.

Abschließend folgt eine zusammenfassende Diskussion unter besonderer Berücksichtigung der analytischen Ergebnisse.

3 Darstellung und Charakterisierung der Kohlenstoffkatalysatoren

3.1 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien wurden kommerzielle Aktivkohlen, Ruße sowie ein Naturgraphit verwendet. In Tabelle 3.1 sind die einzelnen Kohlenstoffe aufgeführt.

Tab. 3.1: Die verwendeten Kohlenstoffe:

Kohlenstoff	Beschreibung	Hersteller
Anthralur STA	aktivierte Kohlenstoffe	Lurgi, Frankfurt a. M.
Norit BRX		Allgem. Norit MIJ,
Norit CAL		Amsterdam
Eponit BEN		Degussa, Hanau
Corax 3	furnace black	Degussa
CK 3	dt. Gasruß	Degussa
Graphit AF	Naturgraphit	Graphitwerke Kropfmühl

Die Aktivkohlen (Anthralur, Norit, Eponit) wurden vor der Weiterbehandlung einige Tage mit konzentrierter Salzsäure gekocht, danach gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend mit Wasser extrahiert, bis sich der Restchloridgehalt nicht mehr veränderte.

Die Ruße wurden mehrere Tage mit Xylol und anschließend zur Entfernung des Xylols mit Ether extrahiert.

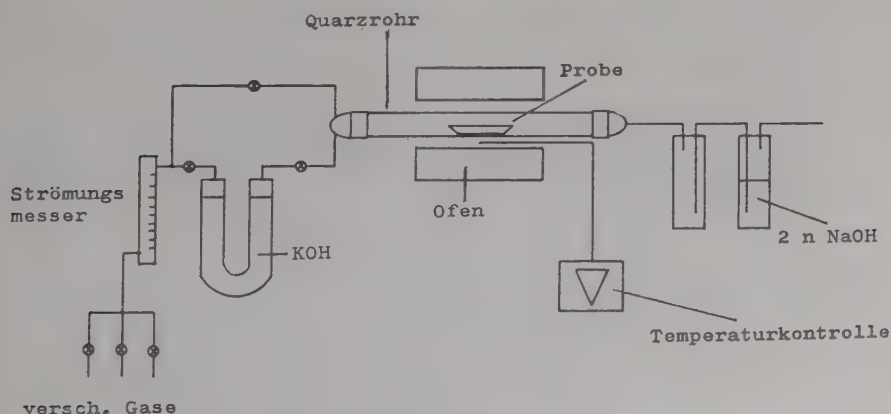
Nach der chemischen Vorreinigung wurden die Kohlenstoffe bei 110°C getrocknet.

3.2 Chemische und thermische Behandlung der Ausgangskohlenstoffe

Die Behandlung mit Gasen erfolgte in einer in Abb. 3.1 skizzierten Apparatur. Ammoniak wurde vor dem Kontakt mit den Kohlenstoffen über festem KOH getrocknet, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (Reinheitsgrad 99.999 %) ohne weitere Vorreinigung verwendet. Die Gasbehandlungen erfolgten üblicherweise mit Strömungsgeschwindigkeiten von 40 bis 60 ml/min. Mit dem gewählten Aufbau konnten bis zu drei Gase gemischt werden; in solchen Fällen wurden allerdings mehrere Strömungsmesser verwendet. Die Temperaturkontrolle des Ofens erfolgte je nach Temperaturbereich mit Ni-CrNi- oder Pt-PtRh-Thermoelementen.

Üblicherweise wurden Proben, die entweder keiner Hochtemperaturbehandlung unterzogen wurden oder solche, die in der Abkühlungsphase reaktiven Gasen (NH_3 , O_2) ausgesetzt waren, im Hochvakuum (Quecksilberdiffusionspumpe) bei ca. 10^{-5} Torr und 300°C über Nacht entgast (Bei Proben, die von hohen Temperaturen unter Inertgas abgekühlt wurden, erübrigte sich dieser Schritt selbstverständlich). Die einzelnen Ansätze wurden nach ihrer Herstellung gründlich durch Schütteln homogenisiert.

Abb. 3.1: Aufbau zur Gasbehandlung der Kohlenstoffe



3.3 Bestimmung der spezifischen Oberflächen.

Für Routineuntersuchungen wurden spezifische Oberflächen durch ein gegenüber der exakten BET-Methode [174] vereinfachtes Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorptionsverfahren bestimmt, bei dem lediglich ein Punkt auf der Adsorptionsisotherme (Physisorption) gemessen wird [175]. Das verwendete Gerät war ein Areameter der Firma Ströhlein. Die zu messenden Proben wurden über Nacht bei 300°C im Stickstoffstrom (Reinheit 99.999%) ausgeheizt. Die Einwaagen wurden so dimensioniert, daß die gemessene Oberfläche zwischen 7 und 50 m^2 lag. Der Platzbedarf eines N_2 -Moleküls wird mit $16.2\text{ \AA}^2$ angenommen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen lag nach eigenen Erfahrungen bei drei bis vier Prozent. Besonders bei mikroporösen Stoffen ist diese Methode nur zu Vergleichszwecken brauchbar, da durch die Kondensation von Stickstoff in den Mikroporen eine viel zu hohe Oberfläche vorgetäuscht wird. Bei Oberflächenwerten über $400\text{ m}^2/\text{g}$ sollte man sich dieser Tatsache immer bewußt sein.

3.4 Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes der Katalysatoren

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach der Kjeldahl-Methode. Die Kohlenstoffproben wurden mit konzentrierter Schwefelsäure (p.a.) unter Zusatz katalytischer Mengen eines Selen-Reaktionsgemisches unter Rückflußkochen aufgeschlossen.

Aktivkohlen benötigten zur vollständigen Zersetzung etwa einen Tag, Ruße hingegen bis zu drei Tage. Aus der gebildeten Ammoniumverbindung wird durch Zusatz von 30%iger NaOH Ammoniak freigesetzt, der durch Wasserdampfdestillation in die Vorlage ($0.01\text{ n HCl} + \text{Mischindikator pH } 5$) übergetrieben und mit 0.01 n NaOH zurücktitriert wird. Die Fehler dieser Bestimmungen lagen im allgemeinen bei 2 - 3%.

3.5 Bestimmung saurer und basischer Oberflächengruppen

Bei einigen Proben wurden die basischen und ein Teil der sauren Gruppen durch Säure- und Basenadsorption bestimmt. Dazu wurden zwischen 200 und 400 mg der Proben mit 25 ml 0.05n NaOH oder HCl in 50 ml Polyethylen-Schraubflaschen mindestens 16 h geschüttelt. Der Kohlenstoff wurde von diesen Suspensionen mit Hilfe von Spritzen, die mit einem Membranfilter-Vorsatz (üblicherweise zur Filtration von Blutplasma verwendet, Fa. Sartorius) ausgerüstet waren, abgetrennt. Von der klaren Lösung wurden 10 ml-Teilmengen zurücktitriert. Die Titration erfolgte entweder mit einer automatischen Bürette mit einem Glas/Kalomel-Elektrodenpaar oder manuell unter Zusatz eines Mischindikators (pH 5). Zu beachten ist hier, daß die Adsorption von NaOH die am schwächsten sauren Gruppen (Carbonylfunktionen) nicht erfaßt. Es muß außerdem an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung saurer Gruppen bei basischen Kohlenstoffen große Schwierigkeiten machte, da durch Aufnahme von CO_2 in der verdünnten Natronlauge Verfälschungen auftraten, die sich vor allem bei Proben mit wenigen sauren Gruppen auswirkten; für basische Kohlenstoffe sind die Aciditätswerte daher nur als Schätzwerte anzusehen.

Die Fehler dieser Bestimmungen lagen, abgesehen von den eben erwähnten Fällen, bei 2 - 5%.

3.6 Syntheseveruche von Stickstoff-Heterocyclen auf der Kohlenstoff-Oberfläche

α, β - Dicarbonyle (Ketone und Aldehyde) kondensieren mit α, β - Diaminoverbindungen, z.B. Ethylendiamin leicht zu heterocyclischen Dihydropyrazinen, die durch nachfolgende Oxidation in aromatische Pyrazine (1,4-Diazixine) überführt werden können [176]. Da an aciden Kohlenstoffoberflächen - besonders an zusätzlich oxidierten - auch α, β -Dicarbonyl-Gruppen vorliegen dürften, wurde versucht, solche Pyrazin-artigen Verbindungen zu erzeugen.

Kondensation mit Ethylendiamin:

3 g eines mit Sauerstoff behandelten Anthralurs (A-O₂-410) wurden mit 6 g Ethylendiamin, gelöst in 30 ml Ether eine Stunde bei 0°C gerührt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht, abfiltriert, dreimal mit Ether gewaschen und bei 100°C getrocknet.

Oxidation:

Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten [176]. Verwendet wurden hier die Oxidation mit Kaliumpermanganat (zweiminütiges Kochen des Zwischenprodukts in 0.1 n KMnO₄-Lösung (Überschuß)), mit Fehlingscher Lösung (selbe Vorgehensweise) sowie mit Chloranil (Kohlenstoff mit Überschuß von Chloranil, gelöst in Ether eine Stunde bei 0°C gerührt, eine Stunde rückflußgekocht, abfiltriert, mehrfach mit Ether gewaschen, getrocknet bei 100°C). Die mit KMnO₄ und Fehlingscher Lösung behandelten Proben wurden mehrfach mit Wasser gewaschen.

Die mit Chloranil behandelten Proben wurden bei drei verschiedenen Temperaturen entgast, die mit Permanganat und Fehlingscher Lösung oxidierten Proben nur bei 120°C.

Ergebnisse:

Tab. 3.2: Mit Ethylendiamin behandelte Kohlenstoffe:

Probe	spezif. Oberfl. [m ² /g Kat.]	N-Gehalt [mmol/g]
A-O ₂ -410	812	n.b.
A-en ₂ /Chloranil HV 100	491	2.59
A-en ₂ /Chloranil HV 200	526	2.46
A-en ₂ /Chloranil HV 300	544	2.26
A-en ₂ /KMnO ₄ HV 120	568	2.61
A-en ₂ /Fehling HV 120	647	2.12

Es zeigt sich an den bei verschiedenen Temperaturen entgasten Proben deutlich eine sukzessive Oberflächenzunahme sowie eine Abnahme des Stickstoff-Gehalts mit steigender Temperatur; im übrigen hat die Oberfläche des Ausgangsmaterials beträchtlich abgenommen; dies deutet auf eine teilweise Blockierung der Mikroporen durch die organischen Reaktanden hin, die bei zunehmender Entgasungstemperatur wieder schrittweise entfernt werden.

3.7. Reduzierter Eisen(III)chlorid-Graphit

Für diese Proben wurde die erste Stufe eines FeCl_3 -Graphits (C_6FeCl_3 , hergestellt im Bombenrohr bei 300°C aus stöchiometrischen Mengen Graphit AF und FeCl_3 (wasserfrei, Fa. Fluka) unter Zusatz katalytischer Mengen Cl_2) mit Wasserstoff bei 250° und 400°C drei Stunden im Wasserstoffstrom reduziert. Die reduzierten Proben wurden mit halbkonzentrierter Salzsäure mehrfach gewaschen und mit Wasser extrahiert. Die beiden Proben sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

Daten der Debye-Scherrer-Aufnahme ($\text{Cu K}\alpha$) für
GAF FeCl_3 (1. Stufe) red 250°C :

Intensität (geschätzt)	θ ($^\circ$)	d ($\text{\AA}$)	(hkl) _{Graphit}
m	7.25	6.11	
m	7.90	5.61	
m	10.30	4.31	
s	13.30	3.35	002
s	13.75	3.24	
m	15.75	2.84	
w	16.30	2.75	
vw*	21.4	2.11	100
m-s	25.4	1.80	

*) sehr diffuser Reflex

Der Eisengehalt der bei 250°C reduzierten Probe betrug 14.3 Gew.%. Es muß angemerkt werden, daß sich die Röntgenaufnahmen relativ schwierig gestalteten, da, trotz mehrfacher Variation der Aufnahmeparameter, nur sehr geringe absolute Intensitäten beobachtet wurden; die ebenfalls durchgeführten Diffraktometer-Aufnahmen waren nicht auswertbar.

Eine Indizierung der erhaltenen Netzebenenabstände ist schwierig, da neben Stufengemischen ja (wegen der Reduktion) auch unterschiedliche Wertigkeitsstufen des Intercalats auftreten können.

Es ist jedoch aus den Daten zu erkennen, daß bei der Reduktion teilweise wieder eine Deintercalation erfolgt war, da der (002)-Reflex des Graphitgitters ($d = 3.35 \text{ \AA}$) wieder deutlich zu erkennen ist.

Über die eventuelle Existenz von α -Eisen kann aus diesen Aufnahmen keine Aussage getroffen werden, da sich der intensivste Reflex des α -Eisens ((110) , $d = 2.03 \text{ \AA}$) ganz in der Nähe des (100)-Reflexes des Graphitgitters ($d = 2.11 \text{ \AA}$) befindet; da dieser Reflex bei der hier untersuchten Probe sehr diffus war, kann eine etwaige Existenz von α -Eisen jedoch auch nicht ausgeschlossen werden. Bei Annäherung an starke Magnete zeigte die Probe jedoch schwachen Ferromagnetismus, was zumindest auf Spuren von α -Eisen hindeutet.

3.8 Die Kohlenstoffkatalysatoren

3.8.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Katalysatoren

Bei der Herstellung der Katalysatoren stellten sich allgemein folgende Probleme:

Bei wiederholter Herstellung von Katalysatoren konnten trotz genauestmöglicher Kontrolle der Prozeßbedingungen praktisch nie Produkte mit gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden. Dies zeigte sich besonders bei den Ammoniakbehandlungen. Im Falle der Aktivkohle Anthralur STA sowie Eponit BEN wurden zudem im Laufe dieser Arbeit zwei verschiedene Herstellerchargen verwendet, die sich in ihrer spezifischen Oberfläche etwas unterschieden. Die einzelnen Ansätze konnten aufgrund apparativer Gegebenheiten auch nicht beliebig vergrößert werden, um genügende Mengen für sämtliche Versuche zur Verfügung zu haben.

Ferner zeigte sich bei den mit NH_3 behandelten Proben, daß die Aktivität (systematisch gemessen im Falle der Oxidation von Methanol) mit zunehmendem Alter der Katalysatoren stark abnahm. Daher war die Herstellung größerer Mengen eines bestimmten Katalysators durch Vermischen mehrerer Chargen nur dann sinnvoll, wenn damit eine große Anzahl von Versuchen oder Weiterverarbeitungen (etwa Metallbelegungen) geplant war. Für mehrere Reaktionen, die ja nicht alle gleichzeitig durchgeführt werden konnten, mußten ältere Präparate zwangsläufig neu hergestellt werden, um Vergleiche mit anderen Katalysatoren zu ermöglichen.

Die nachstehenden Tabellen geben eine Übersicht über die hergestellten reinen Kohlenstoff-Katalysatoren, wobei Proben, die bei exakt gleichen Herstellungsbedingungen zumindest sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften aufwiesen, nicht gesondert aufgeführt werden.

3.8.2 Erklärung der Abkürzungen:

a) Kohlenstoffe:

A	Anthralur STA	Co3	Corax 3
Ep	Eponit BEN	CK3	CK 3
No	Norit BRX	GAF	Graphit AF
No CA1	Norit CA1		

b) Zahlen ohne weitere Dimensionsangabe in den Bezeichnungen bedeuten immer die Behandlungstemperaturen.

c) HT-Behandlung: Hochtemperatur-Behandlung

HV: Hochvakuum (Entgasen)

RT: Raumtemperatur

NH₃, H₂, O₂, N₂, CO₂, Ar: die jeweilige
Gasbehandlung

(n:m): das Mischungsverhältnis zweier Gase
(Volumenverhältnis)

d) -1, -2, -3: Variationen der Behandlungsmethoden

Tab. 3.3: Übersicht über die dargestellten reinen Kohlenstoff-Katalysatoren:

Katalysator	Beschreibung	spezif. Oberfläche [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]	saure [μ eq./g]	bas. Gr.
Anthralur:					
A-300	Lieferung 1	640	0.71	n.b.	n.b.
A-300	Lieferung 2	695	0.71	220	140
Sauerstoffbehandlung:					
A-O ₂ -410	20 min behandelt	812	n.b.	n.b.	n.b.
A-O ₂ -400 (I)	"	781	0.58	n.b.	n.b.
A-O ₂ -400 (II)	"	820	n.b.	800	80
A-O ₂ /NH ₃ -450	1 h behandelt (je 3% der Gase im N ₂ -Strom)	825	2.76	n.b.	n.b.
HT-Behandlung:					
A-N ₂ -950	4 h unter N ₂	586	0.19	n.b.	n.b.
A-H ₂ /N ₂ -900	4 h H ₂ /N ₂ (1:1)	754	0.16	65	206
A-H ₂ /NH ₃ -900	4 h H ₂ /NH ₃ (3:1)	939	0.81	105	300
A-N ₂ -950/NH ₃ RT	nach 4 h bei 950° NH ₃ bei RT 1 h übergeleitet (kein Luftkontakt)	743	0.83	n.b.	n.b.

Tab. 3.3: Fortsetzung

Katalysator	Beschreibung	spezif. Oberfläche [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]	saure	bas. Gr.
reine NH₃-Behandlung:					
A-NH ₃ -600	16 h NH ₃ , unter N ₂ aufgeheizt und ab- gekühlt	726	1.52	n.b.	n.b.
A-NH ₃ -900 (N ₂)	4 h NH ₃ , unter N ₂ aufgeheizt und ab- gekühlt	764	1.16	n.b.	n.b.
A-NH ₃ -900 (NH ₃)	4 h, unter NH ₃ auf- geheizt und abge- kühlt, ab 300 °C unter N ₂ auf RT	868	2.49	105	318
A-NH ₃ -900-1	4 h, unter NH ₃ auf- geheizt und abge- kühlt, entg. 300	913	2.49	n.b.	n.b.
A-NH ₃ -900-2	4 h, unter NH ₃ auf- geheizt, unter N ₂ abgekühlt	850	2.40	n.b.	n.b.
A-NH ₃ -900-3	4 h, unter N ₂ auf- geheizt, unter NH ₃ abgekühlt, bei RT entgast	830	2.67	n.b.	n.b.

Tab. 3.3: Fortsetzung

Katalysator	Beschreibung	spezif. Oberfläche [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]	saure	bas. Gr.
H₂-Behandlungen:					
A-NH ₃ -900/HV 150					
	unter NH ₃ auf- geheizt und abge- kühlt, HV 1500 (Ausgangsprodukt für die H ₂ -Behdlgn.)	932	2.23	102	325
A-NH ₃ -900 H ₂ 100		943	2.21	80	335
A-NH ₃ -900 H ₂ 200		944	2.23	95	329
A-NH ₃ -900 H ₂ 300		939	2.19	60	325
A-NH ₃ -900 H ₂ 400		970	2.14	85	326
A-NH ₃ -900 H ₂ 500	Behandlungszeit mit Wasserstoff 3.5 h	957	2.16	82	328
A-NH ₃ -900 H ₂ 600		942	2.08	72	330
A-NH ₃ -900 H ₂ 700		973	1.61	98	341
A-NH ₃ -900 H ₂ 900		967	0.93	74	335

Tab. 3.3: Fortsetzung

Katalysator	Beschreibung	spezif. Oberfläche [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]	saure	bas. Gr.
Norit BRX:					
No-300		1600	0.29	n.b.	n.b.
No-NH ₃ -900	4 h, unter NH ₃ aufgeheizt und abgekühlt, entg. 300°C	(1720)	2.90	n.b.	n.b.
No-O ₂ -410	25 min O ₂	(1650)	n.b.	n.b.	n.b.
No CAL 300		1360	0.19	n.b.	n.b.
Eponit BEN:					
Ep-300	Lieferung 1	766	n.b.	n.b.	n.b.
Ep-300	Lieferung 2	715	0.21	n.b.	n.b.
Ep-NH ₃ -750	16 h behandelt (Lief. 1)	862	3.59	n.b.	n.b.
Ep-NH ₃ -900 (1h)	1 h behandelt (Lief. 1)	780	2.38	n.b.	n.b.
Ep-NH ₃ -600	16 h behandelt (Lief. 2)	679	2.71	n.b.	n.b.
Ep-NH ₃ -900	4 h, unter N ₂ aufgeheizt und abgekühlt	785	1.16	n.b.	n.b.

Tab. 3.3: Fortsetzung

Katalysator	Beschreibung	spezif. Oberfläche [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]	saure [μ eq./g]	bas. Gr.
Corax 3:					
Co3-300		96	0.21		
Co3-NH ₃ -900	4 h, unter NH ₃ aufgeheizt und abgek., HV 300	288	2.07		
Co3-O ₂ -400	25 min	210	n.b.		
CK 3:					
CK3-300		100	n.b.		n.b.
Graphit AF:					
GAF-300		4	n.b.		
GAF-FeCl ₃ red H ₂ 400°	3 h reduziert	5	n.b.		
GAF-FeCl ₃ red H ₂ 230°	3 h reduziert	5	n.b.		

3.9 Die Auswirkungen thermischer und chemischer Behandlungen

Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen frühere Beobachtungen [21, 81, 85]:

Am Beispiel Anthralur zeigt sich, daß die thermische Behandlung unter Inertgas zu einer starken Minderung des Stickstoff-Grundgehaltes führt, wobei die Oberfläche leicht vergrößert wird ($A-N_2-950$). Die Beimischung von Wasserstoff ($A-H_2/N_2-900$) vergrößert die Oberfläche etwas mehr, führt jedoch ebenfalls zu starker Stickstoffabnahme. Offensichtlich ist elementarer Stickstoff bei den hier gewählten Temperaturen auch in Gegenwart von Wasserstoff noch völlig inert. Wird ein Wasserstoff/Ammoniak Gemisch ($A-H_2/NH_3-900$) über die Probe geleitet, vergrößert sich die Oberfläche wesentlich stärker, der Stickstoffgehalt erhöht sich jedoch nur geringfügig. Ein bei hoher Temperatur behandelter Kohlenstoff, der keinem Luftkontakt ausgesetzt war, nimmt auch bei Raumtemperatur beträchtliche Mengen Stickstoff auf ($A-N_2-950/NH_3$ RT). Bei hohen Temperaturen behandelte Kohlenstoffe tragen erwartungsgemäß einen Überschuß an basischen Oberflächengruppen; bemerkenswert ist jedoch, daß zwischen den Kohlenstoffen mit und ohne Ammoniakbehandlung nur sehr geringe Unterschiede bestehen.

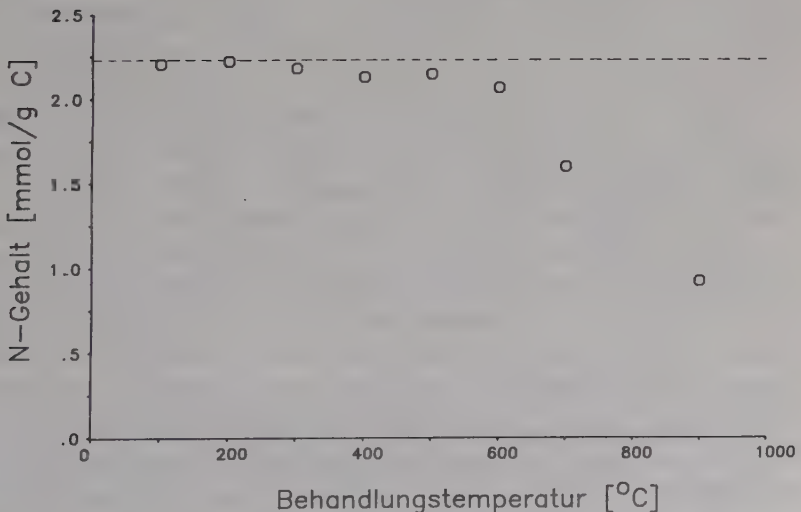
Sauerstoffbehandlung führt erwartungsgemäß zu stark acidem Charakter, Oberflächenvergrößerung sowie zu einer leichten Abnahme des Stickstoff-Grundgehaltes. Gleichzeitige Behandlung mit Sauerstoff und NH_3 ($A-O_2/NH_3-450$) führt unter Berücksichtigung der relativ kurzen Behandlungsdauer (eine Stunde) zu erstaunlich hohem Stickstoffgehalt.

Reine NH_3 -Behandlung bei $600^\circ C$ vergrößert die Oberfläche nicht, bei $900^\circ C$ jedoch beträchtlich; besonders deutlich wirkt sich diese Oberflächenvergrößerung bei den Rußen aus. (Bei Temperaturen über $800^\circ C$ zerfällt der Ammoniak an Festkörperoberflächen; es bilden sich reaktive Radikale, die den Kohlenstoff unter Bildung von HCN, Dicyan und Methan angreifen und so die Ausbildung (Ruße) oder Vergrößerung (Aktivkohlen) von Mikroporosität bewirken.)

Es ist hier anzumerken, daß die häufig wiederholten oder leicht modifizierten Ammoniakbehandlungen bei 900°C bisweilen größere Unterschiede in Oberfläche und Stickstoffgehalt ergaben. Offensichtlich liegt die gewählte Temperatur (900°C) in einem Bereich, bei dem die destruktive Wirkung des Ammoniaks beginnt, exponentiell anzusteigen; kleine Variationen der Temperatur, die speziell bei der Herstellung unterschiedlich großer Mengen auftreten (Temperaturgradient im Reaktionsofen), bewirken bereits größere Unterschiede bei der Oberflächenzunahme und Stickstoff-Aufnahme.

In einer speziellen Versuchsreihe wurde eine Anthralurprobe aus mehreren Chargen hergestellt und bei nur 150°C entgast ($\text{A-NH}_3\text{-900/HV 150}$); damit wurden dann Behandlungen mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt; es zeigte sich, daß erst bei Temperaturen über 600° eine merkliche Abnahme des Stickstoffgehaltes zu beobachten war (Abb. 3.2).

Abb.3.2 Abnahme des Stickstoffgehaltes von $\text{A-NH}_3\text{-900}$ mit steigender H_2 -Behandlungstemperatur:



3.10 Belegung mit Kobalt- N_4 -Makrocyclen

3.10.1 Katalytische Wirkung planarer Metallchelate:

Übergangsmetallkomplexe (speziell Fe und Co) mit planaren, makrocyclischen N_4 -Liganden auf Kohlenstoffträgern stellten sich in den letzten zwei Jahrzehnten als enorm effektive Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von molekularem Sauerstoff heraus [177-186]. Gegenstand der meisten Untersuchungen waren Phthalocyanine (Pc), Tetraazaannulene (TAA) sowie Tetraphenylporphyrine (TPP).

Die katalytische Wirkung von Metall-Pc ohne Träger für die Autoxidation organischer Verbindungen ist seit längerem bekannt [187]. Jahnke und Schönborn [177] untersuchten die elektrochemische Sauerstoffreduktion mit Eisen-Pc auf verschiedenen Kohlenstoffträgern und stellten eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität vom gewählten Trägermaterial fest. Kozawa et al. [178] zeigten, daß die Aktivität von Kobalt- und Eisen-Pc auf Graphit ähnlich der Aktivität von platinisiertem Platin ist. Alt, Binder und Sandstede [179] untersuchten verschiedene Metall- N_4 -Komplexe (Pc, TAA, TPP) unter anderem auf Kohlenstoffträgern und erklärten den Mechanismus der Sauerstoffreduktion mit einfachen MO-Betrachtungen; danach wird die Reduktion des Sauerstoffs durch partiellen Elektronentransfer vom Metallion zu antibindenden π^* -Orbitalen des O_2 begünstigt. Elektronenziehende Substituenten am Chelatgerüst verringern deshalb die Aktivität, ebenso sollte der Träger als "fünfter Ligand" Einfluß nehmen. Jahnke et al. [183] fassen die Arbeiten bis 1975 zusammen und beschreiben den Mechanismus sowie die Imprägnierungsmethoden. Appleby und Savy [180, 181] untersuchten unter anderem den Einfluß von gemischten Metall-Pc auf Kohlenstoffträgern sowie den Einfluß verschiedener Träger auf die Dispersion und katalytische Aktivität [182]. Behret, Clauberg und Sandstede [186] führten die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion mit Metall-TAA und Metall-TPP auf unporösem Kohlenstoff durch und untersuchten die Mechanismen in Hinblick auf die Produktverteilung der Reak-

tionsprodukte Wasser und Wasserstoffperoxid. Die Stabilitäts-
erhöhung der Metallchelat sowie die Erhöhung der kataly-
tischen Aktivität durch Temperaturbehandlungen zwischen 600
und 800°C beschreiben van Veen et al. [185]; hierbei soll es
zur Bindungsbildung zwischen Zentralatom, Ligandengerüst und
dem Kohlenstoffträger kommen. Ulstrup [188] analysierte die
experimentellen Daten der Sauerstoffreduktion mit Hilfe der
Quantentheorie elementarer heterogener Elektronentransfer-
prozesse; die erhaltenen Daten deuteten auf einen Mechanismus
hin, bei dem es zu einem Elektronentransfer vom Katalysator
zum Sauerstoff, gefolgt von einem Transfer vom Kohlenstoff zum
Katalysator kommt.

Neuere Mößbauerstudien an Eisen-Pc auf Kohlenstoffen
[189, 190] deuten ebenfalls auf eine Träger-Metallatom-Bindung
hin, schließen jedoch auch eine Zersetzung des Makrocyklus
durch Temperaturbehandlung nicht aus. Mit der Auswirkung
verschiedener Kohlenstoffträger und der Belegungsmenge auf die
Dispersion sowie der Verankerung von Eisen-Pc auf dem Träger
befassen sich Ehrburger et al. [191]: an heterogenen Kohlen-
stoffoberflächen ist die Dispersion deutlich besser, daher
vermuten die Autoren periphere Sauerstoffkomplexe als Veran-
kerungszentren für die Makrocyklen. Mochida et al. [192] beob-
achteten eine starke Wechselwirkung zwischen Kobalt-TPP und
Metalloxid-Trägern, was eine starke Erhöhung der katalytischen
Aktivität für den Wasserstoffperoxid-Zerfall bewirkte, wohin-
gegen andere Metall-TPP (Fe, Cu) auf solchen Trägern stark
desaktiviert wurden. Ferner berichtete diese Arbeitsgruppe
[193] über die Verstärkung der Wechselwirkung zwischen TiO_2
und Kobalt-TPP durch Entgasen des belegten Trägers bei 200°C;
dies wird mit einem Elektronentransfer vom Substrat zum
Kobalt-TPP erklärt, da durch die partielle Dehydratisierung
des TiO_2 bei 200°C ungesättigte Zentren mit Donoreigenschaften
entstehen können.

Da die elektrochemische Sauerstoffreduktion (Elektronentrans-
fer zum Sauerstoff) mechanistisch der Sauerstoffaktivierung
bei heterogenen katalytischen Oxidationsreaktionen (O_2^- -Bil-
dung) gleicht, wurden in dieser Arbeit einige Kohlenstoffe

sowie Titandioxid (Bayer P 25 V) und SiO_2 (Aerosil) mit selbst hergestelltem Kobalt-Pc und Kobalt-TPP belegt. Dies geschah jedoch hauptsächlich in Hinblick auf die Dehydrohalogenierungs-Reaktionen (siehe unten), um festzustellen, ob sich die der Sauerstoffreduktion analogen mechanistischen Betrachtungen für die Dehydrohalogenierung mit einer Erhöhung der katalytischen Aktivität durch derartige Makrocyclen untermauern lassen. Der Einfluß von Modifikationen des Trägermaterials wurde hier jedoch nicht untersucht.

3.10.2 Herstellung der Kobalt-Makrocyclen:

A) CoTPP:

Die Darstellung erfolgte nach der Methode von Adler [194]. 0.29 mol Pyrrol (20 ml) sowie die äquivalente Menge Benzaldehyd (29.6 ml) (beide destilliert) wurden innerhalb fünf Minuten gleichzeitig bei Raumtemperatur in einen Liter frisch destillierte Propionsäure getropft. Nach zwanzigminütigem Rückflußkochen wurde abgekühlt und die ausgefallenen violetten Kristalle abgesaugt, zweimal mit Methanol und heißem Wasser gewaschen und im Exsiccator über CaCl_2 getrocknet. (Ausbeute 3.25 g $\hat{=}$ 8.7 % TPP).

1 g dieser Substanz wurde in 100 ml siedendem DMF gelöst und der dreifache molare Überschuß von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dazugegeben. Nach halbstündigem Rückflußkochen wurde im Eisbad abgekühlt; nach Zugabe von 300 ml Eiswasser wurden die ausgefallenen rot-violetten Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. (Ausbeute 90 % d. Th.).

Zur Reinigung wurde mit 600 ml Chloroform über basisches Al_2O_3 (Al_2O_3 90, aktiv basisch, Fa. Merck) chromatographiert (80 cm-Säule, Durchmesser 3 cm); dabei blieben grün und braun gefärbte Verunreinigungen auf der Säule zurück. Die AAS-Untersuchung des gereinigten Produkts zeigte innerhalb der Fehlergrenzen den theoretischen Kobaltgehalt:

gef.: 8.1 Gew%, theor.: 8.35 Gew%.

Belegung der Träger mit Co-TPP:

1.00 g CoTPP wurde in 500 ml Benzol (p.a.) gelöst; für die Belegung wurde dann der Träger in der entsprechenden Menge dieser Lösung suspendiert, 24 h gerührt und danach das Lösungsmittel abrotiert. Die Katalysatoren wurden anschließend bei 200°C und 10^{-5} Torr entgast.

B) CoPc:

Die Darstellung des CoPc bereitete größere Schwierigkeiten; nach vielen Darstellungsversuchen erwies sich die folgende Methode, die auch in der industriellen Herstellung angewendet wird [195], als die erfolgreichste:

4.6 g wasserfreies CoCl_2 sowie 13.9 g Phthalodinitril (bei 110°C vorgetrocknet) wurden unter Stickstoff zermörsert und in einem Glasrohr bei 200°C 80 min lang im Argonstrom erhitzt. Das entstandene dunkelblaue Produkt wurde pulverisiert, in 150 ml Ethanol (p.a.) gekocht, abfiltriert, mit 50 ml heißem Ethanol gewaschen und bei 110°C getrocknet (Ausbeute 8.4g). Die AAS-Kobalt-Analyse bestätigte die hohe Reinheit des Produktes: gef.: 9.30 Gew% Co, theor.: 9.19 Gew% Co.

Belegung der Träger mit CoPc:

Hier wurden zwei Methoden angewendet: a: Verdünnungs-Fällungs-Technik [177], b: Redoxtechnik.

ad a:

Die berechnete Menge des CoPc wurde in 40 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und der Träger zugegeben; diese Suspension wurde eine Stunde gerührt. Daraufhin wurden langsam unter kräftigem Rühren 300 ml Wasser zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden wurde der Katalysator abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, bei 110°C vorgetrocknet und im Hochvakuum bei 200°C entgast.

ad b:

Dieser Methode liegt eine Veröffentlichung über die Anwendung des CoPc in reduzierter Form als Reduktionskatalysator zugrunde [196].

Das in Ethanol nur sehr schwerlösliche CoPc kann durch Reduktion mit NaBH_4 als Anion leicht in Lösung gebracht werden. Bei Luftzutritt erfolgt dann wieder rasche Oxidation und damit Ausfällung.

Das CoPc wurde unter Stickstoff in Ethanol (p.a.) suspendiert und mit NaBH_4 reduziert, wobei die Farbe der Suspension sofort von blau nach hellgrün umschlug; nach 30 min war die Reduktion vollständig und das CoPc befand sich in Lösung.

Die Trägersubstanz wurde unter Stickstoff mit der Lösung versetzt und zunächst noch 30 min unter Schutzgas gehalten. Nach Absetzen des Katalysators war die überstehende Lösung immer völlig farblos, was auf eine vollständige Adsorption des reduzierten CoPc hindeutete. Der Katalysator wurde abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen, getrocknet und bei 200°C entgast.

Der Kobaltgehalt sämtlicher Katalysatoren wurde durch AAS bestimmt. Da es hier bei Wiederholungsmessungen zu inkonsistenten Ergebnissen kam, wird im folgenden die tatsächlich durch die Imprägnierung aufgebrachte Menge in $\mu\text{mol/g}$ Kohlenstoff (nicht Katalysator!) in den Bezeichnungen verwendet.

Die Belegungsmengen wurden bei CoPc so gewählt, daß in Hinblick auf die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen der Katalysatoren etwa die gleichen Mengen pro Oberflächeneinheit aufgebracht wurden.

In Tabelle 3.4 sind die Präparate zusammengefaßt.

Tab. 3.4: Die mit den Co-Makrocyklen belegten Kohlenstoffe:

Katalysator	spezif. Oberfl. [m ² /g Kat.]
1. Anthralur STA:	
A-300	695
A 36 µmol CoTPP	608
A 131 µmol CoTPP	561
A 42 µmol CoPc	637
A 13 µmol CoPc	630
A 4 µmol CoPc	661
A 0.4 µmol CoPc	664
A 42 µmol CoPc red.	563
A 12 µmol CoPc red.	674
A 4 µmol CoPc red.	689
2. Norit BRX:	
No 300	1600
No 38 µmol CoTPP	1448
No 106 µmol CoTPP	1100
No 104 µmol CoPc	1399
No 31 µmol CoPc	1495
No 10 µmol CoPc	1584
No 1 µmol CoPc	1600
No 104 µmol CoPc	1406
No 32 µmol CoPc	1494
No 11 µmol CoPc	1620
3. Norit CA 1:	
No CA1 300	1362
No CA1 35 µmol CoTPP	1262
No CA1 133 µmol CoPc	1006
No CA1 29 µmol CoPc	1260
No CA1 10 µmol CoPc	1225
No CA1 1 µmol CoPc	1245

Tab. 3.4: Fortsetzung

Katalysator	spezif. Oberfl. [m ² /g Kat.]
4. Corax 3:	
Co3 300	96
Co3 20 μ mol CoTPP	74
Co3 36 μ mol CoTPP	78
Co3 4.5 μ mol CoPc	78
Co3 1.4 μ mol CoPc	79
Co3 0.5 μ mol CoPc	78
Co3 4.5 μ mol CoPc red.	n.b.
Co3 1.4 μ mol CoPc red.	n.b.
Co3 0.4 μ mol CoPc.red.	n.b.
5. CK 3:	
CK3 300	100
CK3 21 μ mol CoTPP	97
CK3 34 μ mol CoTPP	87
CK3 5.6 μ mol CoPc	88
CK3 1.5 μ mol CoPc	90
CK3 0.5 μ mol CoPc	91
CK3 5.6 μ mol CoPc red.	85
CK3 1.5 μ mol CoPc red.	95
CK3 0.5 μ mol CoPc red.	96
6. TiO ₂ P 25 V:	
TiO ₂ -300	53
TiO ₂ 11 μ mol CoTPP	44
TiO ₂ 3.8 μ mol CoPc	50
TiO ₂ 1.1 μ mol CoPc	49
TiO ₂ 0.4 μ mol CoPc	50
7. SiO ₂ (Aerosil):	
SiO ₂ 200	218
SiO ₂ 15 μ mol CoPc	195
SiO ₂ 4.6 μ mol CoPc	201
SiO ₂ 1.5 μ mol CoPc	201

3.11 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) an Kohlenstoff-Katalysatoren

3.11.1 Allgemeines:

Die Messungen wurden an Präparaten auf Basis der Aktivkohle Anthralur STA, die in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität, ihren Stickstoffgehalt und ihre Oberflächen-Acidität ausgewählt wurden, durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch eine zuvor bei 300°C entgaste Probe der Aktivkohle Eponit BEN gemessen.

3.11.2 Experimentelles:

Es wurde ein Massenspektrometer der Fa. Leybold (Quadrupac Q 200) mit Quadrupol-Massentrennsystem verwendet; der Analysator war ein Faraday-Cup mit einer Nominalemptfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ A/mbar und einem maximalen Einsatzbereich bis hinab zu 10^{-9} mbar.

Die Datenerfassung erfolgte mit einem Gaschromatographie-Integrator CR-3A der Fa. Shimadzu, wobei hier nur die Peakhöhen ausgewertet wurden.

Die Messungen erfolgten in der Regel im Temperaturbereich Raumtemperatur bis 950°C mit einer Aufheizrate von 7.5 ($\pm$ 0.3) K/min. Die Temperaturregelung erfolgte durch eine elektronisch gesteuerte Rampe mit einem Ni-CrNi-Thermoelement. Spektren im Massenbereich $m/e = 1$ bis 50 wurden alle 20 - 25 K aufgenommen. Die Zeit für die Registrierung eines Spektrums betrug jeweils 100 Sekunden.

Sämtliche Proben wurden vor Meßbeginn auf mindestens $2 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert, um Verfälschungen durch vorhandenes Restgas zu minimieren. Die Einwaagen beliefen sich auf 8 bis 13 mg, die Ergebnisse sind auf 10 mg normiert, um eine semi-quantitative Auswertung zu ermöglichen.

3.11.3 Eichung des Spektrometers:

Die Eichung des Spektrometers erfolgte mit Reingasen der Fa. Linde (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 , Ar , Eichgasgemisch N_2 , O_2 , CO_2), die H_2O -Eichung erfolgte mit Wasserdampf (dest. H_2O). Aus den Eichmessungen wurden die Empfindlichkeiten und die Bruchstückfaktoren ermittelt, die für die aktuelle Geräte-Konfiguration galten. Es zeigte sich dabei, daß die Nominal-empfindlichkeit des Analysators niemals erreicht wurde; in den besten Fällen (nach Reinigung des Meßkopfes) lag die Empfindlichkeit bei $1 \cdot 10^{-4}$ A/mbar.

3.11.4 Auswertung:

Die analysierten Verbindungen waren H_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , HCN , NH_3 , sowie in Einzelfällen NO .

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms, welches als Input einerseits die Bruchstückfaktoren als Matrix enthielt, andererseits die Massen-Partialdrücke der jeweiligen Messung sowie die jeweilige Einwaage. Damit war es möglich, aufgrund der aktuellen Bruchstückintensitäten Verbindungen gleicher Masse, aber unterschiedlicher Elemente (z.B. CO , N_2) rechnerisch zu separieren. Die erhaltenen Daten sind auf 10 mg Probe normiert und enthalten die Partialdrücke der Komponenten in Einheiten zu $1 \mu Pa$.

Die Ergebnismatrizen wurden mit Hilfe eines Konvertierungsprogramms in Graphikdaten-Files umgewandelt, die in den Großrechner des Leibnitz-Rechenzentrums München (CYBER 205) eingelesen und mit Hilfe des dort installierten Graphik-Programms FOLIO gezeichnet wurden.

Die Auswertung und Interpretation erfolgte dann aus diesen Graphiken.

3.11.5 Bemerkungen:

Die Messungen wurden nicht alle mit der gleichen Geräte-konfiguration durchgeführt. Ein Teil der Proben wurde bereits im Mai 1986 vermessen, der Rest am einer neu konstruierten

Apparatur im November und Dezember 1986. Da bei den Messungen neueren Datums eine weitaus exaktere Geräteeichung möglich war, sind die neueren Ergebnisse vom quantitativen Standpunkt aus verlässlicher, zumal auch durch gründliche Überholung des Meßkopfes das bereits früher aufgetretene Phänomen des O_2 -Verbrauchs im Gerät (und damit verbundene erhöhte CO - und CO_2 -Raten) eliminiert werden konnte. Auf die qualitative Güte der früheren Spektren hat dies nur in Einzelfällen Einfluß; wo das der Fall ist, wird in der untenstehenden Diskussion darauf hingewiesen werden.

Die Messungen an der zweiten Gerätekonfiguration dienten primär dazu, den Einfluß von Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen auf die Stickstoffspezies der Kohlenstoffoberfläche zu untersuchen.

3.11.6 Die Kohlenstoffe für die TPD-Messungen:

Tab. 3.5 a: Die mit der ersten Gerätekonfiguration gemessenen Kohlenstoffe:

Katalysator	Beschreibung	N-Gehalt [mmol/g]	saure [peq./g]	bas. Gr.
A-300	entg. 300°C	0.71	220	140
A- O_2 -400	20 min O_2	0.58	800	80
A- H_2/N_2 -900	4 h H_2/N_2 (1:1)	0.16	65	206
A- H_2/NH_3 -900	4h H_2/NH_3 (3:1)	0.81	105	300
A- NH_3 -900-1	unter NH_3 aufge- heizt und abge- kühlt, entg. 300°C	2.49	n.b.	n.b.
A- NH_3 -900-2	unter NH_3 aufge- heizt, unter N_2 abgekühlt	2.40	n.b.	n.b.
A- NH_3 -900-3	unter N_2 aufge- heizt, unter NH_3 abgekühlt, RT entg.	2.67	n.b.	n.b.
Ep 300		0.21	n.b.	n.b.

Tab. 3.5 b: Die mit der zweiten Gerätekonfiguration gemessenen Kohlenstoffe:

Katalysator	Beschreibung	N-Gehalt [mmol/g]	saure [μeq./g]	bas. Gr.
A-NH ₃ -900	unter NH ₃ aufgeh. und abgekühlt, entg. 150°C (Ausgangsprodukt für die H ₂ -Behdlgn.)	2.23	102	325
A-NH ₃ -900 H ₂ 100		2.21	80	335
A-NH ₃ -900 H ₂ 200		2.23	95	329
A-NH ₃ -900 H ₂ 300		2.19	60	325
A-NH ₃ -900 H ₂ 400	Behandlungszeit 3.5 h	2.14	85	326
A-NH ₃ -900 H ₂ 600		2.08	72	330
A-NH ₃ -900 H ₂ 700		1.61	98	341
A-NH ₃ -900 H ₂ 900		0.93	74	335

3.11.7 Ergebnisse und Diskussion:

H_2 -Desorption: (Abb. 3.3, 3.4)

Bei allen gemessenen Kohlenstoffen zeigte sich bei Temperaturen über 600°C ein starker Anstieg der Wasserstoffdesorption. Bei Proben ohne Ammoniak- und nachfolgende Wasserstoffbehandlung begann die H_2 -Entwicklung ziemlich abrupt bei etwa 750°C , die mit NH_3 behandelten Proben zeigten hier bereits ab 600°C eine stetige Zunahme, die bei 750°C in eine steil ansteigende Wasserstoffentwicklung überging.

Wasserstoffbehandlung allein (ohne NH_3) verschob den Beginn der Wasserstoffentwicklung nicht. Erstaunlicherweise war die bei 900°C desorbierte Wasserstoffmenge bei den nicht mit NH_3 behandelten Proben immer deutlich höher, und zwar etwa doppelt so hoch; dies sind keine Artefakte, die von der Verwendung verschiedener Meßanordnungen herrühren, da diese Beobachtungen an beiden Meßgerätekonfigurationen gemacht wurden. Abb. 3.3 zeigt an ausgewählten Beispielen diese Sachverhalte. Die Desorptionsspektren von A-300, A- O_2 -400 und A- H_2/N_2 -900 sind praktisch identisch. Unglücklicherweise war bei den Anthralurproben bei höchster Meßtemperatur (950°C) das Maximum der Wasserstoff-Entwicklung niemals erreicht, so daß keine quantitativen Angaben über die Gesamtmenge des desorbierten Wasserstoffs gemacht werden können. Aus demselben Grund konnte bei den mit Wasserstoff behandelten Proben keine schlüssige Korrelation zwischen Behandlungstemperatur und desorbierter H_2 -Menge festgestellt werden.

Bei Ep-300 hingegen lag das Desorptionsmaximum noch im Meßbereich: der maximale H_2 -Partialdruck trat bei 900°C auf und war etwa doppelt so hoch wie die stärkste H_2 -Entwicklung der Anthralurproben bei 900°C (Abb. 3.4).

CO - und CO_2 -Desorption: (Abb. 3.5 - 3.8)

A-300, also das entgaste Ausgangsmaterial, wies einen einheitlichen CO -Peak mit einem Maximum bei 770 - 780°C sowie zwei Maxima der CO_2 -Bildung bei 240 - 250°C und 490 - 500°C auf; die

Abb. 3.3

Wasserstoffentwicklung aus den Anthralur-Katalysatoren
vor und nach der NH_3 -Behandlung:

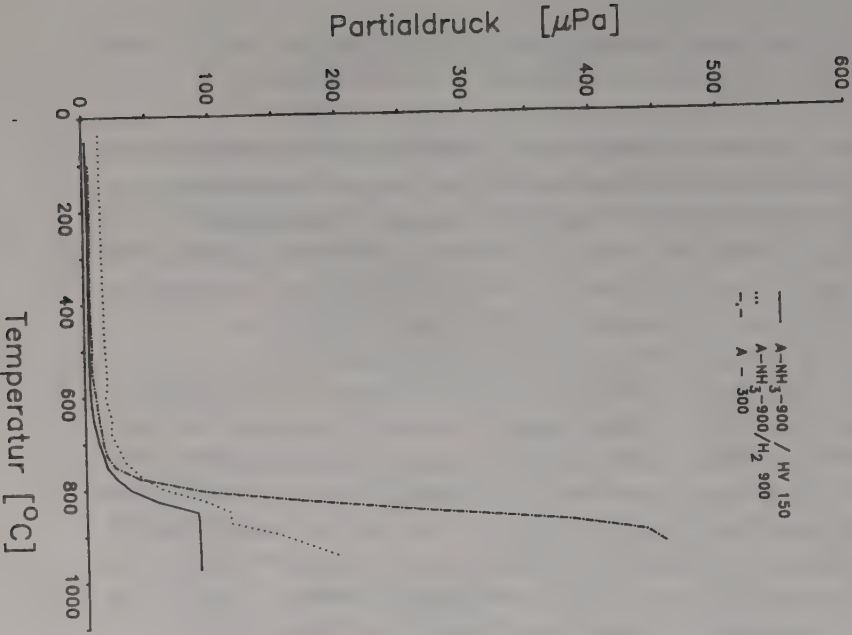
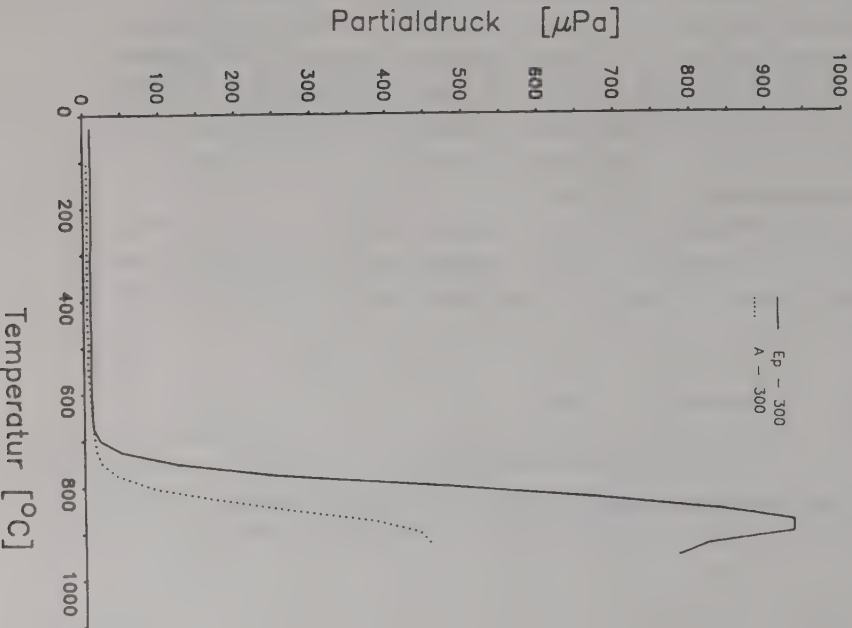


Abb. 3.4

Vergleich der Wasserstoffentwicklung aus
Anthralur und Eponiti:



Höhen der CO_2 -Maxima verhielten sich wie 1 zu 1.75. Die CO_2 -Entwicklung bis 250°C ist wahrscheinlich zu einem Teil der Desorption von physisorbiertem oder sehr schwach chemisorbiertem CO_2 aus der Luft (sowie einem Teil der Carboxylgruppen) zuzuschreiben, diejenige bei 500°C resultiert größtenteils aus der Decarboxylierung von Carbonsäuregruppen auf der Oberfläche. Zu beachten ist, daß die CO_2 -Maxima nicht völlig getrennt sind, was bedeutet, daß die Desorption von chemisorbiertem CO_2 schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen beginnt (vgl. Ref. 197). Durch die Oxidation mit Sauerstoff bei 400°C verschiebt sich das Maximum des CO-Peaks leicht zu niedrigeren Temperaturen (ca. 700°C); offensichtlich befinden sich unter diesem Peak mit einer "Halbwertsbreite" von ca. 300° mindestens zwei CO-Arten unterschiedlicher Stabilität. Boehm und Bewer [197] stellten zu diesem Thema bereits fest, daß sowohl die Mengen als auch die Desorptionstemperaturen für CO und CO_2 stark von Art und Vorbehandlung des Kohlenstoffs abhängig sind. Die CO-Entwicklung erhöhte sich durch die Oxidation deutlich. Das CO_2 -Profil ähnelt dem des nichtoxidierten Kohlenstoffs sehr, die desorbierte Menge war jedoch wesentlich größer. Während das erste Maximum zwar gut viermal so hoch ist wie beim Ausgangskohlenstoff, tritt jedoch keine Verschiebung bezüglich der Temperatur auf. Das zweite Maximum verschob sich leicht zu höherer Temperatur auf ca. 630°C , wobei jedoch eine zusätzliche Schulter bei 500°C , also der Temperatur des zweiten Maximums beim Ausgangskohlenstoff zu erkennen ist. Verglichen mit dem Ausgangskohlenstoff ist der Hochtemperaturpeak fast doppelt so groß. Offensichtlich entstehen bei der Sauerstoffbehandlung unter anderem auch zusätzliche Carboxylgruppen, deren Stabilität sogar noch etwas über der ursprünglich vorhandenen Gruppen liegt.

Da die Verschiebungen der Maxima auf der Temperaturachse relativ gering sind, wurden beide Messungen wiederholt, um etwaige Artefakte (etwa durch Schwankungen der Temperaturrampe) auszuschließen; die Wiederholungsmessungen bestätigten jedoch zweifelsfrei die erwähnten Verschiebungen.

Die CO- und CO_2 -Entwicklung aus den hochtemperaturbehandelten basischen Kohlenstoffen (mit N_2 , NH_3 und /oder H_2 behandelt)

Abb. 3.5

CO-Desorption von Anthracur-Katalysatoren mit
unterschiedlicher Oberflächen-Acidität:

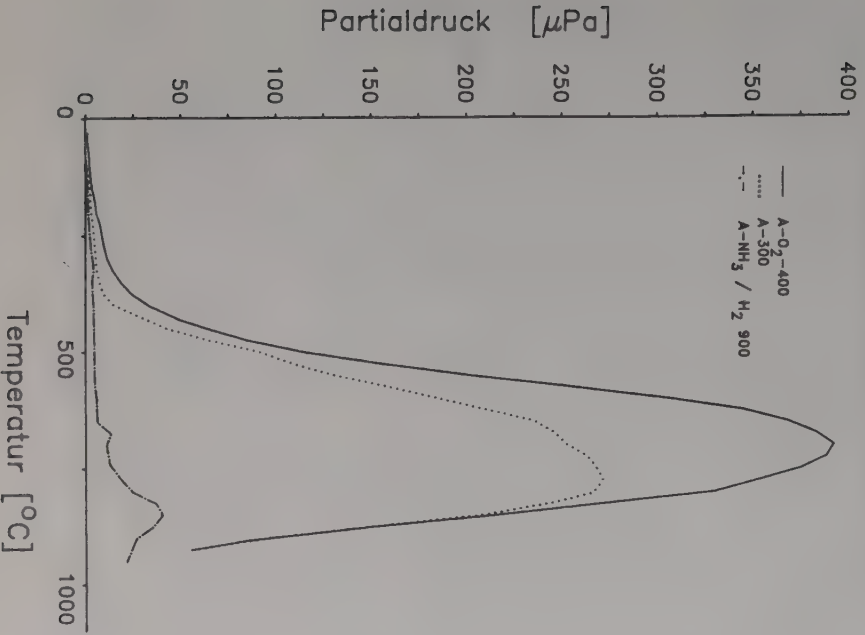


Abb. 3.6

CO_2 -Desorption von Anthracur-Katalysatoren mit
unterschiedlicher Oberflächen-Acidität:

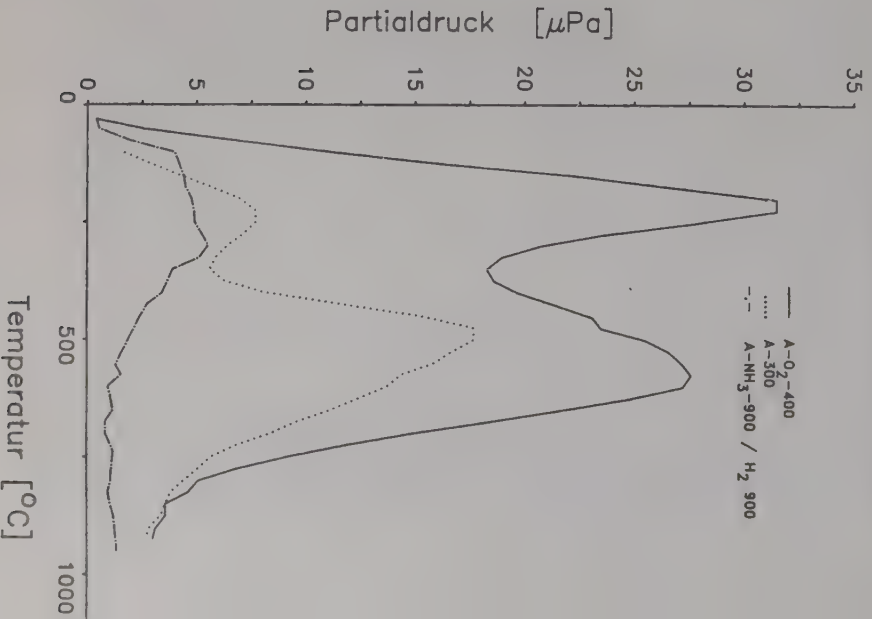


Abb. 3.7

CO-Desorption von Anthralur und Eponit:

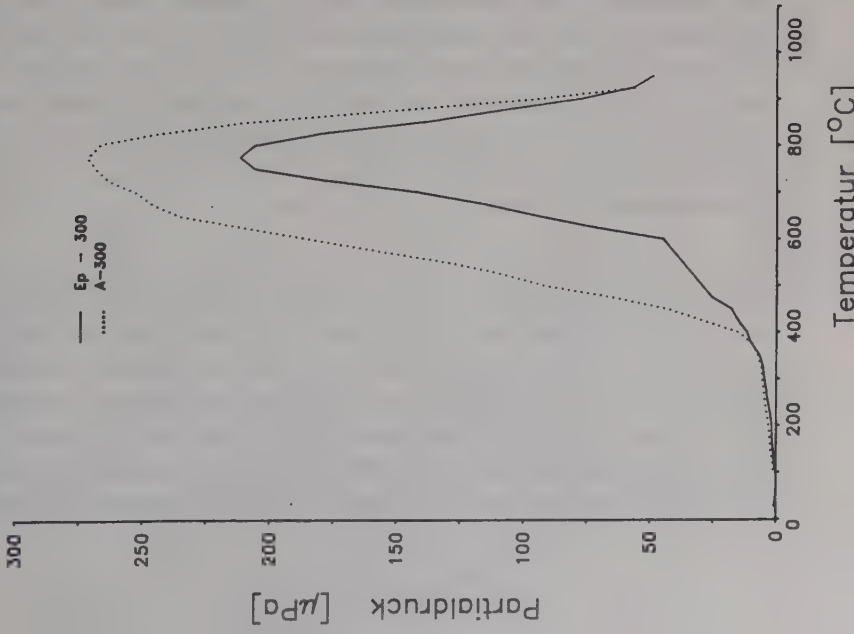
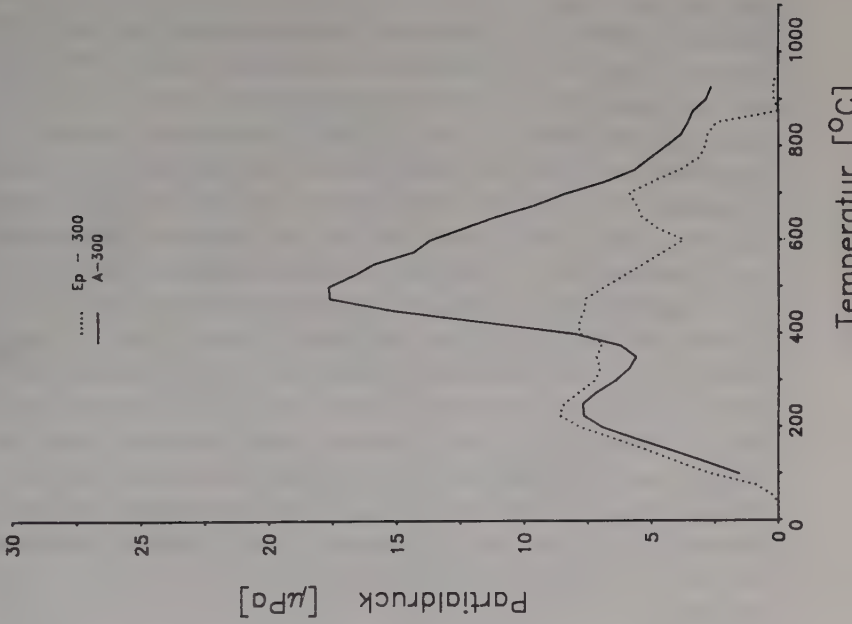


Abb. 3.8

CO₂-Desorption von Anthralur und Eponit:

ähnelten sich qualitativ und quantitativ sehr stark. Darum beschränkt sich die graphische Darstellung in den Abb. 3.5 und 3.6 auf A-NH₃-900 /H₂ 900, die als repräsentativ für alle anderen gemessenen basischen Kohlenstoffe (vgl. Tab. 3.5 a und 3.5 b) gelten kann. Es ist bei allen derartigen Proben erwartungsgemäß eine starke Verminderung der CO- und CO₂-Desorption zu beobachten. Das CO₂-Maximum bei 500°C ist völlig verschwunden, es findet sich lediglich das bei tieferen Temperaturen desorbierende CO₂, allerdings in vergleichbaren Mengen wie beim Ausgangskohlenstoff. Diese Beobachtung ist verständlich, da sämtliche Kohlenstoffe nach ihrer Herstellung Luftkontakt hatten und Adsorption von CO₂ aus der Luft an basischen Oberflächen natürlich bevorzugt stattfindet. Die CO-Desorption ist verglichen mit den sauren Kohlenstoffen minimal, wobei das Maximum zu deutlich höheren Temperaturen verschoben (ca. 850°C) und auf einen wesentlich schmäleren Temperaturbereich beschränkt ist. Es ist zu vermuten, daß diese CO-Desorption von der Zersetzung basischer und neutraler Oberflächenoxide herrührt.

Im Vergleich zu A-300 zeigt die Eponitprobe bei der CO/CO₂-Desorption einige signifikante Unterschiede (Abb. 3.7, 3.8). Zunächst sind die desorbierten Gesamtmengen deutlich geringer. Die CO-Entwicklung beschränkt sich auf einen schmäleren Temperaturbereich, da im Gegensatz zu A-300 zwischen 400 und 600°C nur geringe CO-Entwicklung auftritt. Die CO₂-Desorption verteilt sich auf 3 Maxima bei 230, 450 und 700°C, wobei die ersten beiden Maxima nur schlecht getrennt sind.

H₂O-Desorption: (Abb. 3.9, 3.10)

Die Desorptionsprofile aller Kohlenstoffe zeigten gewisse Ähnlichkeiten, jedoch gab es bei genauerer Betrachtung deutliche Unterschiede. Erstaunlich war, daß die desorbierten Wassermengen bis auf A-O₂-400 nicht sehr stark voneinander abwichen. Alle Proben zeigten einen ausgeprägten und breiten Desorptionsspeak zwischen 100 und 350°C, der bei einigen Proben auch eine geteilte Struktur mit zwei schwachen Maxima bei etwa 100

Abb. 3.9

H_2O -Desorption von Anthralur-Katalysatoren mit unterschiedlicher Oberflächen-Acidität:

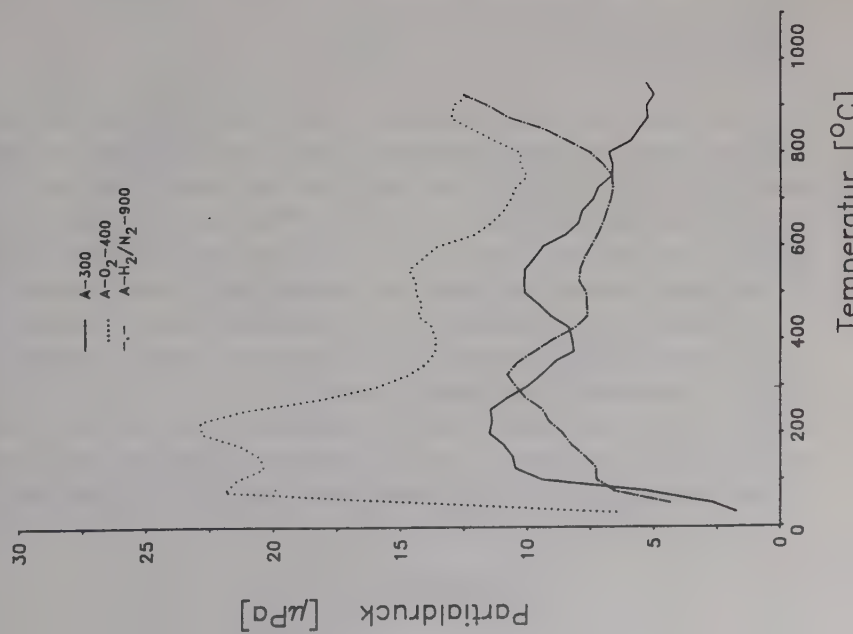
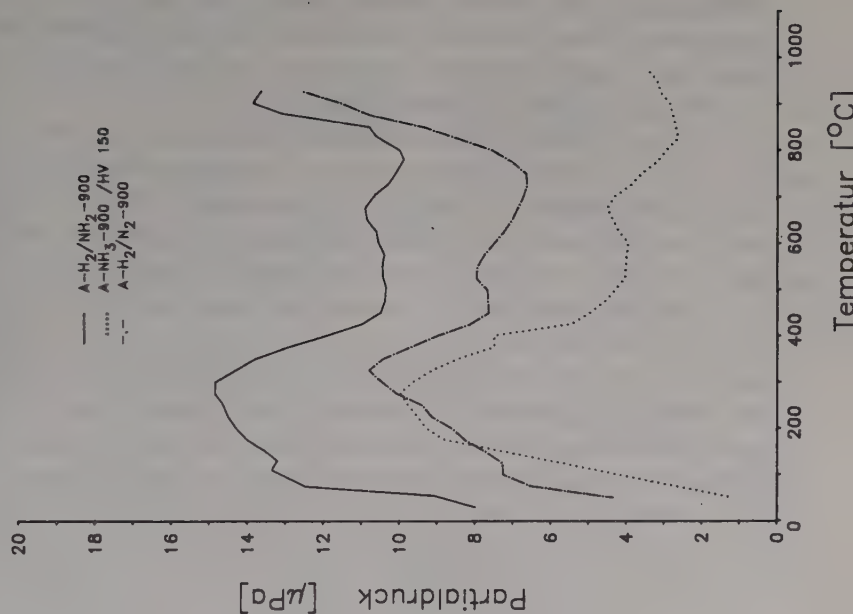


Abb. 3.10

H_2O -Desorption von Anthralur-Katalysatoren mit und ohne NH_3 -Behandlung:



und 300°C besaß. Das Maximum dieser Desorption verschob sich mit zunehmender Basizität der Proben zu höheren Temperaturen. Ausserdem war die desorbierte Wassermenge bei $\text{A-O}_2\text{-400}$ deutlich größer als die der anderen Proben.

Bei sämtlichen Kohlenstoffen zeigte sich außerdem ein zweites, wesentlich schwächeres Maximum, dessen Temperaturabhängigkeit folgende Auffälligkeit zeigte: Bei allen Proben, die mit NH_3 behandelt worden waren, lag dieses Maximum bei deutlich höherer Temperatur (ca. 700°C) als bei den anderen Proben (ca. 550°C); nachträgliche oder gleichzeitige Wasserstoffbehandlung hatte darauf keinen Einfluß.

Mit der Basizität der mit NH_3 behandelten Kohlenstoffe kann dieses Verhalten nicht erklärt werden, da die mit elementarem Stickstoff und Wasserstoff behandelte Probe ebenfalls basischen Charakter hat und das zweite Desorptionsmaximum dennoch nicht verschoben ist (Abb. 3.10).

Desorption von Stickstoffspezies:

An stickstoffhaltigen Verbindungen wurden NH_3 , HCN sowie elementarer Stickstoff nachgewiesen; eine Dicyan-Desorption konnte nicht festgestellt werden.

NH_3 -Desorption: (Abb. 3.11, 3.12)

Bei der quantitativen Bestimmung wirken sich hier leider die unterschiedlichen Gerätekonfigurationen aus: es wurde bei den Messungen mit der ersten Konfiguration ein etwas anderes Bruchstückverhältnis (17/18) für Wasser gefunden als bei der Eichung des zweiten Aufbaus; da die NH_3 -Mengen aus der Masse 17 bestimmt wurden und zudem die Mengen sehr gering waren, ist bei quantitativen Vergleichen von Messungen beider Konfigurationen Vorsicht angebracht. Für qualitative Diskussionen sind die Unterschiede jedoch ohne Belang.

Nicht mit NH_3 behandelte Proben zeigten so gut wie keine NH_3 -Entwicklung, ebenso waren bei der gleichzeitig mit Ammoniak und Wasserstoff behandelten Probe $\text{A-H}_2/\text{NH}_3\text{-900}$ nur geringe Mengen zu beobachten.

Abb.3.11

Einfluss der verschiedenen Behandlungsmethoden
auf die NH_3 -Desorption aus NH_3 -behandelten
Anthralur-Katalysatoren:

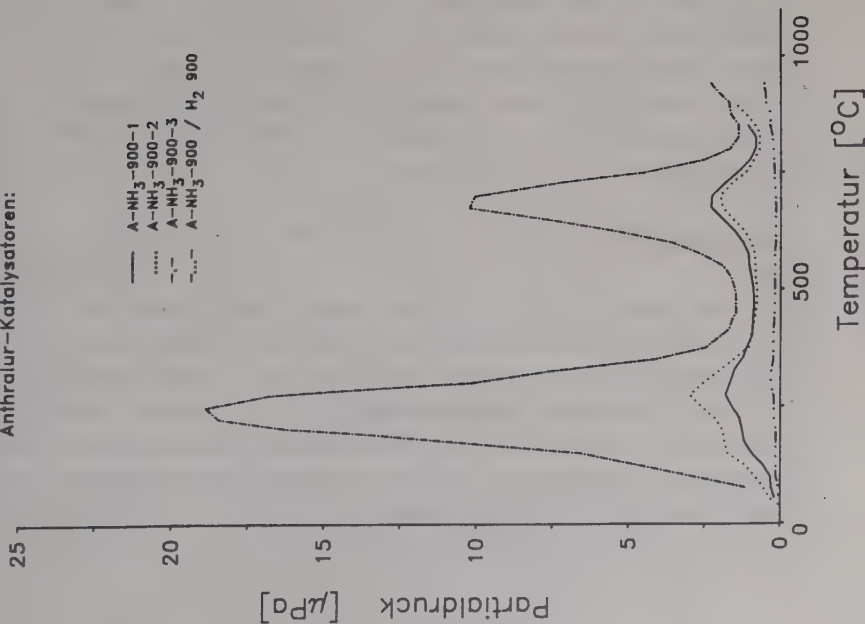
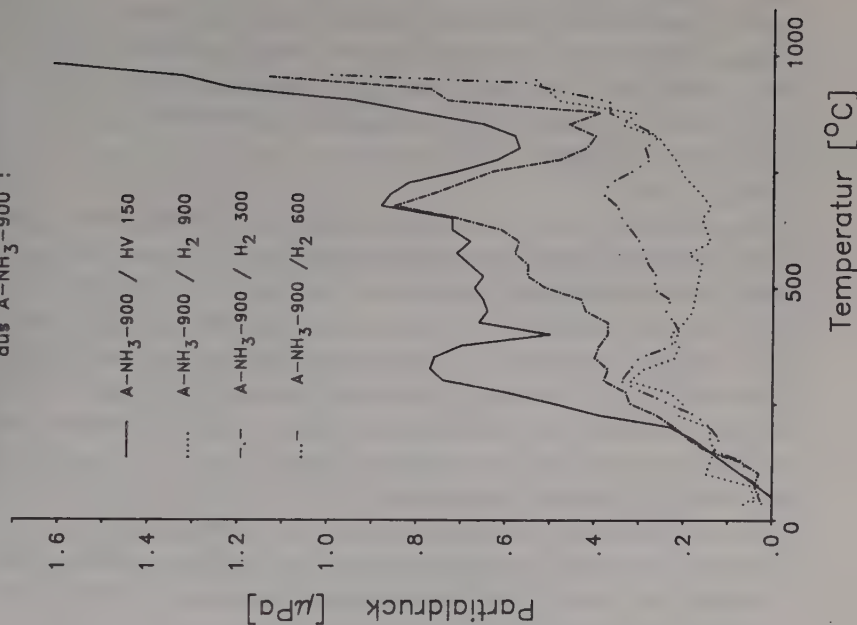


Abb.3.12

Auswirkung der H_2 -Behandlung bei verschiedenen
Temperaturen auf die NH_3 -Entwicklung
aus A-NH₃-900 :



Bei den mit NH_3 behandelten Proben A- NH_3 -900-1 und A- NH_3 -900-2 waren jedoch sehr deutliche Desorptionen zu sehen, die bei der Probe A- NH_3 -900-3, also dem nur bei Raumtemperatur entgasten Kohlenstoff auf etwa das zehnfache anstiegen (Abb.3. 11). Bei allen mit NH_3 behandelten Proben verteilte sich die NH_3 -Desorption auf zwei klare Maxima bei 250-300°C sowie bei 650-700°C.

Unverständlich ist, warum das Entgasen bei 300°C und selbst bei 150°C auch die NH_3 -Desorption bei der höheren Temperatur drastisch vermindert; offensichtlich spielt in diesen Fällen die relativ lange Entgasungsdauer (üblicherweise 12 bis 16 h) eine entscheidende Rolle. Wasserstoffbehandlung von A- NH_3 -900 bewirkte mit zunehmender Behandlungstemperatur eine stetige Verringerung der NH_3 -Desorption, wobei erwartungsgemäß zuerst der Peak bei niedrigerer Temperatur verschwand, dann das zweite Maximum bei höherer Temperatur.

Abb. 3.12 enthält aus Gründen der Übersichtlichkeit nur vier ausgewählte Spektren dieser Reihe, die bei den anderen Temperaturen mit Wasserstoff behandelten Kohlenstoffe (vgl. Tab. 3.5 b) fügen sich jedoch in dieses Bild.

Sämtliche NH_3 -Spektren zeigten ab 850°C einen starken Anstieg, der jedoch eventuell auf die NH_3 -Bildung aus dem bei diesen Temperaturen ebenfalls desorbierten Wasserstoff und Stickstoff zurückzuführen ist (Radikalische Reaktionen).

Abschließend muß jedoch bemerkt werden, daß die Desorption von NH_3 im Vergleich zu den Emanationen anderer Stickstoffverbindungen sehr gering ist.

HCN-Desorption: (Abb. 3.13, 3.14)

Bei den Proben A-300, A- O_2 -400 sowie A- H_2/N_2 -900 zeigt sich keinerlei HCN-Entwicklung; bei allen mit NH_3 in Kontakt gekommenen Proben beginnt jedoch ab 550°C eine Desorption von HCN, die mit weiter zunehmender Temperatur stark ansteigt. Leider konnte auch hier in keinem Fall das Desorptionsmaximum bestimmt werden, da es bei der höchsten Meßtemperatur von 950°C noch nicht erreicht war.

Abb.3.13

HCN-Desorption von NH_3 -behandelten Anthracenproben mit und ohne H_2 -Zusatz während der Behandlung:

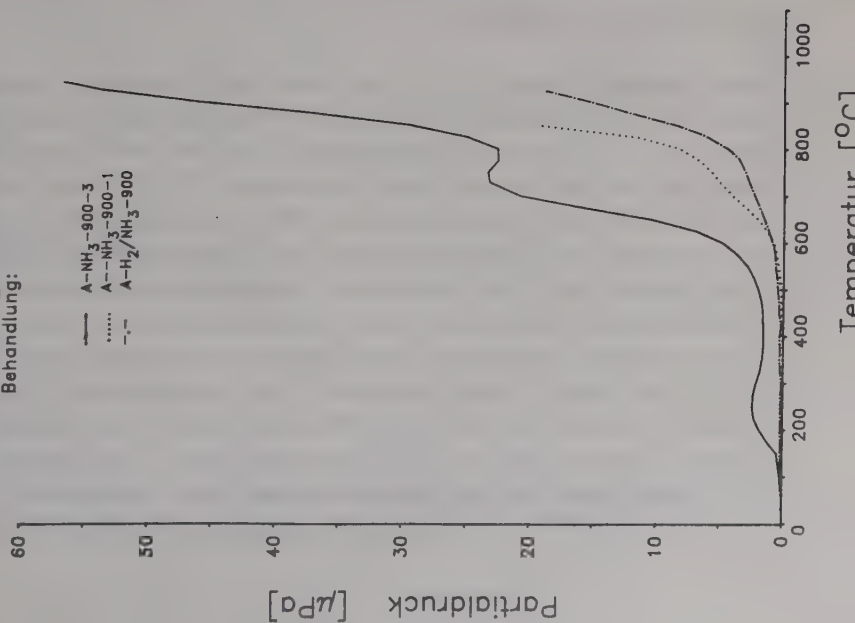
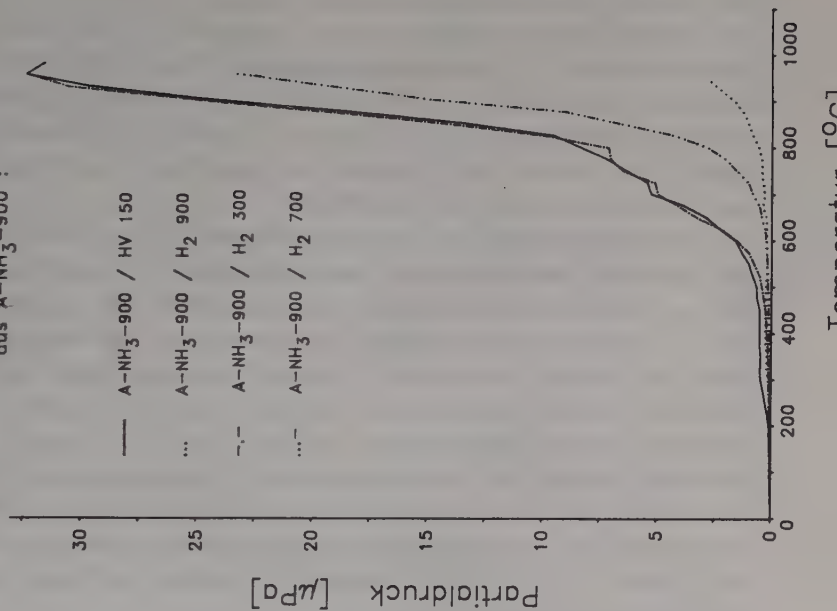


Abb.3.14

Auswirkung der H_2 -Behandlung bei verschiedenen Temperaturen auf die HCN-Entwicklung aus A- NH_3 -900 :



Die semiquantitative Diskussion kann sich daher nur auf den Anstieg der HCN-Entwicklung beschränken.

Bei gleichzeitiger Behandlung mit Wasserstoff und Ammoniak findet man wie bei reiner NH_3 -Behandlung den Beginn der Desorption bei 550°C , jedoch ist hier der Anstieg insgesamt deutlich schwächer (Abb. 3.13). Die stärkste HCN-Entwicklung zeigt A- NH_3 -900-3; hier bildete sich auch eine deutliche zusätzliche Struktur bei 750°C aus.

Bei der Meßreihe mit den Wasserstoffbehandlungen zeigt sich deutlich die Auswirkung der unterschiedlichen Temperaturen; Bis zu einer Behandlungstemperatur von 500°C ist im Bereich von ca. 550 bis 800°C jedesmal eine Schulter im Desorptionsprofil zu sehen; erst ab 600°C Behandlungstemperatur verschwindet diese nach und nach, und das Desorptionsprofil zeigt einem glatten steilen Anstieg. Weiter verschiebt sich der sichtbare Beginn der HCN-Entwicklung zu immer höheren Temperaturen. Abb. 3.14 verdeutlicht dies an einigen ausgewählten Beispielen der mit Wasserstoff nachbehandelten Kohlenstoffe (vgl. Tab. 3.5 b). Dieser Sachverhalt deutet auf zwei unterschiedliche Stickstoff-Oberflächenspezies hin, die als Zerfallsprodukt HCN bilden.

N_2 -Entwicklung: (Abb. 3.15 - 3.18)

Beim Ausgangsprodukt A-300 sowie bei mit Sauerstoff behandeltem A- O_2 -400 zeigte sich eine beträchtliche Stickstoffdesorption mit einem breiten Maximum bei etwa 700 - 800°C , nach Behandlung mit Wasserstoff und Stickstoff (A N_2/H_2 -900) ist nahezu keine N_2 -Entwicklung mehr festzustellen (Abb. 3.15). Eponit zeigt ähnliches Verhalten, die Desorption beschränkt sich jedoch auf einen schmäleren Temperaturbereich und ist zudem deutlich geringer, was in Einklang mit dem festgestellten niedrigeren Gesamtstickstoffgehalt von Eponit steht (Abb. 3.16). Erstaunlich ist allerdings die im Vergleich zu A-300 stärkere Desorption bei A- O_2 -400, obgleich dessen Stickstoffgehalt etwas geringer ist als der von A-300. Dies könnte zwar ein Auswertefehler des Rechenprogramms sein, andererseits zeigte sich bei nachträglicher Kontrolle der Rohdaten, daß die

Abb.3.15

N_2 -Desorption von Anthralur-Katalysatoren bei unterschiedlichen Gasbehandlungen:

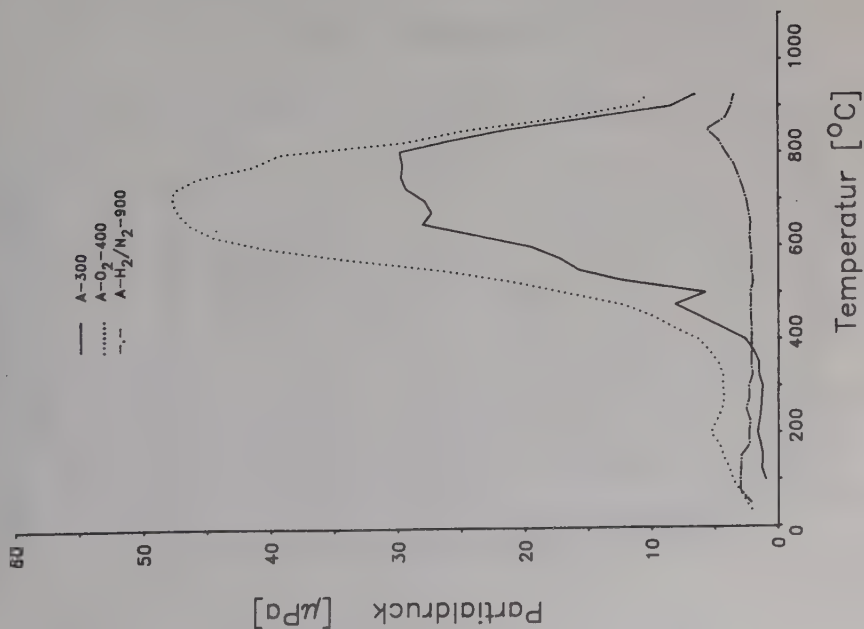


Abb.3.16

Vergleich der N_2 -Desorption von Anthralur und Eponit:

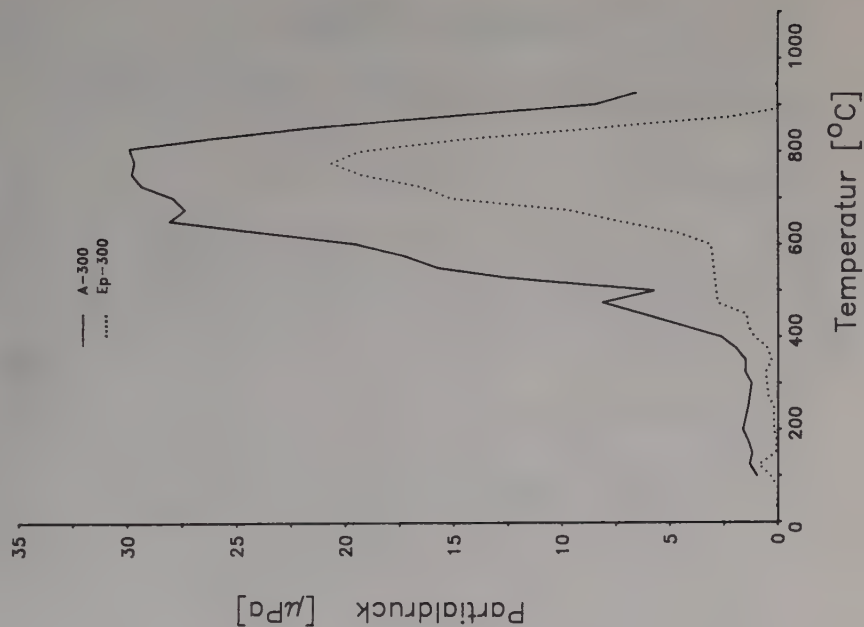


Abb. 3.17

N_2 -Desorption aus verschiedenen mit
 NH_3 behandelten Proben:

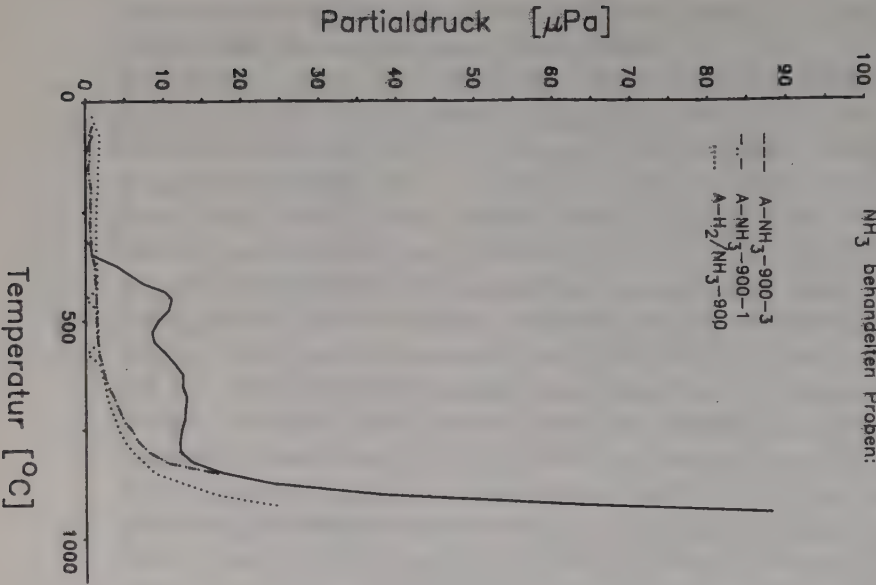
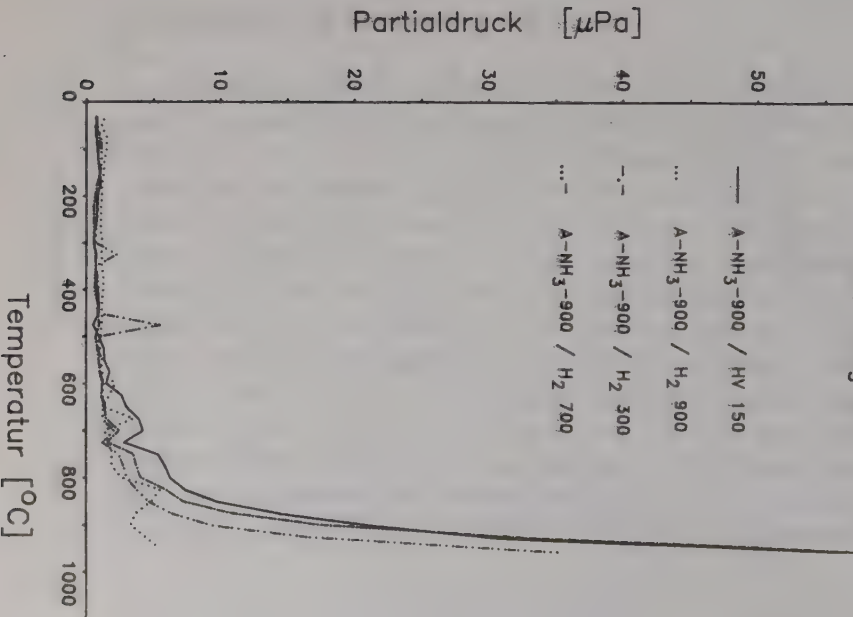


Abb. 3.18

Auswirkung der H_2 -Behandlung bei verschiedenen
Temperaturen auf die N_2 -Entwicklung
aus A- NH_3 -900 :



Masse 14, aus der der Stickstoffanteil mit berechnet wird, tatsächlich höhere Intensität zeigte als bei A-300. Ausserdem deuteten die XPS-Messungen an beiden Proben ebenfalls auf einen höheren Stickstoffgehalt des A-O₂-400 (zumindest an der Oberfläche) hin (siehe unten).

Bei den mit NH₃ behandelten Kohlenstoffen ergab sich folgendes Bild (Abb. 3.17):

Alle Proben zeigten eine Stickstoffentwicklung, die bei ca. 600°C langsam beginnt und bei etwa 850°C in einen steilen Anstieg übergeht. Die Profile ähneln sehr denen der HCN-Desorption, auch hier konnte das Maximum nicht ermittelt werden.

Bei der Probe A-H₂/NH₃-900 war die Stickstoff-Entwicklung wieder am geringsten, bei A-NH₃-900-3 am größten.

Bei den wasserstoffbehandelten A-NH₃-900-Proben tritt eine Minderung der N₂-Entwicklung erst ab Behandlungstemperaturen über 400°C auf. Eine starke Abnahme ist erst bei der höchsten Behandlungstemperatur (900°C) zu sehen, dennoch erfolgt auch hier ein deutlicher Anstieg (Abb.3.18).

Es ist daher wie bei der HCN-Desorption anzunehmen, daß bei den Behandlungen mit Wasserstoff bis 900°C lediglich ein Teil der Stickstoff liefernden Oberflächenspezies abgebaut wird. Vergleicht man die Desorptionsprofile der mit NH₃ behandelten Kohlenstoffe mit denen der anderen Proben, so zeigt sich, daß die Desorption von Stickstoff um mindestens 200°C zu höherer Temperatur verschoben wurde (vgl. Abb.3.15, 3.16, 3.17, 3.18). Die Stickstoffentwicklung bei niedrigerer Temperatur fehlt bei den mit NH₃ behandelten Proben völlig; dies ist verständlich, da diese Proben bei ihrer Behandlung ja sehr hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Es hat den Anschein, daß durch die NH₃-Behandlung eine neue stickstoffliefernde Spezies an der Oberfläche erzeugt wurde; dennoch besteht die Möglichkeit, daß es sich um die gleichen Spezies handelt wie die ursprünglich vorhandenen; durch den nachträglichen Einbau bei höherer Temperatur könnte die Zersetzung dieser Verbindungen auch kinetisch gehemmt sein; Spektren mit unterschiedlichen Aufheizraten könnten hier Klarheit schaffen.

3.11.8 Zusammenfassung:

Die TPD-Spektren ergaben einige interessante Hinweise auf die Natur der Stickstoff-Oberflächenverbindungen:

a) Kohlenstoffe ohne NH_3 -Behandlung:

Der im Ausgangszustand vorhandene Stickstoff in den untersuchten Aktivkohlen scheint in solchen Verbindungen vorzuliegen, die bei der thermischen Zersetzung elementaren Stickstoff liefern; diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, daß molekularer Stickstoff als einzige N-Verbindung desorbiert wird. Nach thermischer Behandlung bei hohen Temperaturen ist der Stickstoffgehalt der Proben sehr gering und es wird praktisch kein Stickstoff mehr desorbiert. Die Stickstoffentwicklung durchläuft ein Maximum bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C.

b) Kohlenstoffe mit NH_3 -Behandlung:

Bei derartigen Proben wurde die Desorption von mindestens drei verschiedenen Stickstoffverbindungen festgestellt:

Ammoniakentwicklung ist bei all den Proben, die nicht nachträglich noch hoher Temperatur ausgesetzt waren in geringem Maße festzustellen; die Desorption weist zwei Maxima bei etwa 300 und 700°C auf; bei diesen Gruppen handelt es sich möglicherweise um primäre Amine, die bei der NH_3 -Behandlung ebenfalls entstehen sollten; die Existenz von zwei getrennten Maxima ist dadurch jedoch noch nicht erklärt. Mit Sicherheit auszuschließen sind in diesen Fällen Carbonsäureamide, da sämtliche derartigen Kohlenstoffe bei Temperaturen um 900°C mit NH_3 oder H_2 behandelt wurden: derartige Temperaturen bewirken, wie man an den CO- und CO_2 -Spektren sieht, eine vollständige Decarboxylierung.

Ferner wurde bei allen diesen Kohlenstoffen eine starke Desorption von HCN bei höheren Temperaturen festgestellt; auch diese Desorption ist eindeutig auf die NH_3 -Behandlung zurückzuführen.

Ausserdem ergaben sich Hinweise auf verschiedene HCN-desorbierende Gruppen.

Als dritte stickstoffhaltige Verbindung wurde auch hier molekularer Stickstoff desorbiert, jedoch bei weit höherer Temperatur; nicht mit NH_3 behandelte Proben zeigten bei diesen Temperaturen keinerlei Stickstoffentwicklung mehr.

Über die Natur dieser Spezies kann jedoch keine klare Aussage getroffen werden; allerdings wird deutlich, daß die mit der NH_3 -Behandlung erzeugten Stickstoffspezies eine beachtliche thermische Stabilität besitzen.

Ferner zeigte sich aus den Spektren der wasserstoffbehandelten Proben, daß der Wasserstoff auch bei höheren Temperaturen kaum destruktiv auf die Oberflächenverbindungen einwirkt, da sämtliche Veränderungen in Art und Menge ausschließlich durch thermische Effekte hervorgerufen werden.

Zur weiteren Klärung der Natur und Menge der Stickstoff-Oberflächenverbindungen empfiehlt es sich, temperaturprogrammierte Massenspektren bis in Temperaturbereiche über wenigstens 1100°C aufzunehmen; dazu müßte jedoch das Problem der Hochvakuumfestigkeit bei diesen Temperaturen gelöst sein.

3.12 Versuche zur Messung der Thermokraft von Kohlenstoffen

Das in Kap. 1.4 erwähnte anisotrope Verhalten gilt natürlich auch für die Thermokraft von Graphit. Während für nahezu idealen Graphit in Schichtrichtung eine negative Thermokraft gemessen werden kann (Elektronen als Majoritätsladungsträger), hat die Thermokraft senkrecht zur Schichtrichtung ein positives Vorzeichen (Löcher als Majoritätsladungsträger). Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis etwa 1965 findet man in Ref. [198]. Abnehmende Kristallitgröße bedingt generell eine Verschiebung zu positiveren Werten (auch in Schichtrichtung), im Übrigen werden mit polykristallinen Materialien ohnehin nur quasiisotrope Werte gemessen, die fast immer positiv sind. Kristalldefekte sowie Oberflächenoxide wirken als Elektronenfallen, welche die Thermokraft ebenfalls zu positiven Werten verschieben. Walker et al. [198] konnten durch Chemisorption von Sauerstoff an polykristallinem Graphit die Funktion der Oberflächenoxide als Elektronenfallen beweisen, indem sie die Thermokraft durch zunehmende Sauerstoff-Chemisorption stufenweise in positive Richtung verschoben. Ebenso führt die p-Dotierung der Kohlenstoffe mit Bor erwartungsgemäß zu positiveren Werten [199].

Neuere Arbeiten [200 - 203] befassen sich vor allem mit dem Einfluß der kristallinen Ordnung auf den Phonon-Drag-Effekt (Erhöhung der elektrischen Polarisierung durch Impulsübertragung von Phononen geeigneter Energie auf Elektronen, üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 35 und 45 K). Nur bei gut kristallinen Proben zeigt sich ein durch diesen Effekt hervorgerufenen ausgeprägtes Minimum im negativen Bereich. Bei schlechter geordneten Kohlenstoffproben tritt der Effekt nicht auf.

So wie p-Dotierung und die Erzeugung von Elektronenfallen die Thermokraft in positive Richtung verschieben, sollte eine n-Dotierung das Gegenteil tun. Es wurde deshalb versucht, die Variation der Thermokraft von Kohlenstoffen durch Ammoniakbehandlung zu messen. Dabei wurden verschiedene Meßaufbauten getestet.

3.12.1 Diskussion der experimentellen Schwierigkeiten:

1. Völlig unreproduzierbar waren die Messungen gepresster Pulverschüttungen. Hier wirkten sich Kontaktphänomene zwischen den einzelnen Partikeln und der nicht reproduzierbare Widerstand viel zu stark auf die schwachen thermoelektrischen Effekte aus.

2. Durch Pressen der Kohlenstoffe in einer für IR-Spektroskopie verwendeten Druckvorrichtung konnten lediglich Presslinge von maximal 1 mm Dicke hergestellt werden. Die Einstellung eines definierten Temperaturgradienten an diesen Proben war mit den vorhandenen Mitteln unmöglich. Die einzige Möglichkeit für reproduzierbare Messungen bot die Verwendung von Graphitstäben oder Formkörpern aus kalziniertem Kohlenstoff.

3. Für Kontakte und Leitungen wurden drei Materialien getestet:

Pures Gold erwies sich aufgrund seiner Weichheit als ungeeignet; eine Gold/Nickel-Legierung wurde als Schleuderguß angefertigt und Kontaktblöcke daraus gearbeitet, die Zuleitungen wurden aus der selben Schmelze gefertigt. Trotz identischen Materials traten an den punktgeschweißten Verbindungsstellen thermoelektrische Effekte auf, die wesentlich größer waren als die von Kohlenstoff hervorgerufenen Thermospannungen.

Als günstigstes Material erwies sich reines Platin.

3.12.2 Aufbau der Meßapparaturen:

Zur Erzeugung eines Temperaturgradienten in der Probe wurden je nach Temperaturbereich verschiedene Methoden angewendet. Die Temperaturmessung an beiden Kontaktstellen erfolgte mit Fe-Konstantan-Thermoelementen, deren Thermospannung gegen ein Referenzelement bei 0°C mit Hilfe eines Millivoltmeters bestimmt wurde.

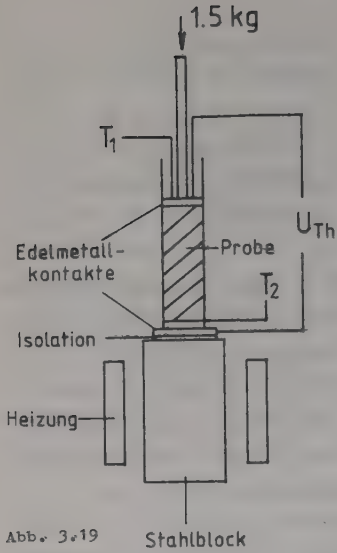


Abb. 3.19
Aufbau zur TEP-Messung
oberhalb der Raumtemperatur

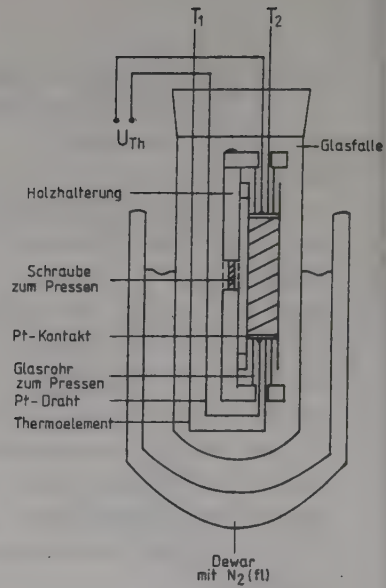


Abb. 3.20
Aufbau zur Tieftemperatur-
TEP-Messung

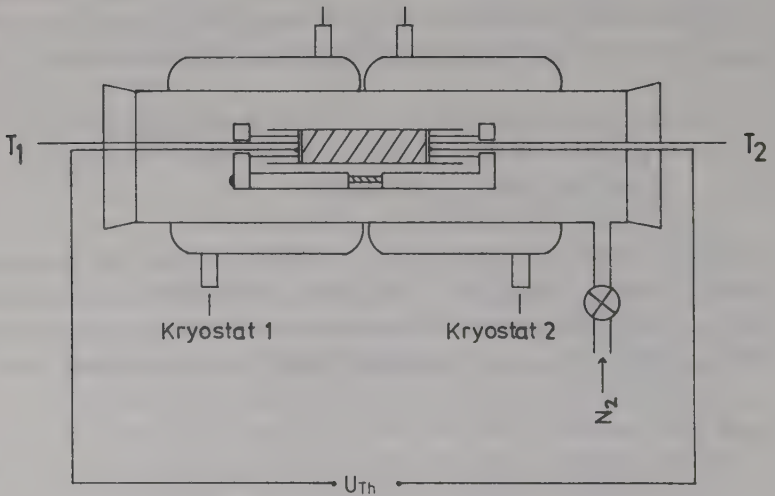


Abb. 3.21
Aufbau mit zwei Kryostaten zur TEP-Messung zwischen 250 und
285 K (Erläuterung des Probenhalters siehe Abb. 3.20)

1. In der in Abb. 3.19 skizzierten Apparatur wurde der untere Kontakt mittels eines Heizblocks erwärmt.

Probleme:

- es läßt sich durch die thermische Trägheit des Heizblocks kein exakter Temperaturgradient einstellen
- da die Messungen deutlich oberhalb der Raumtemperatur und an Luft durchgeführt werden, besteht die Gefahr von unkontrollierbarer Veränderung der TEP durch Oxidation des Kohlenstoffmaterials.

2. Tieftemperaturmessung:

Da nach Ref. [200] besonders im Bereich zwischen 70 und 100 K relativ hohe Absolutwerte sowie starke Änderungen der TEP mit geringer Variation der Temperatur auftreten, wurde versucht, in diesem Temperaturbereich zu messen.

Hierbei wurde der Temperaturgradient durch Eintauchen der in Abb. 3.20 gezeigten Versuchsanordnung in flüssigen Stickstoff erzeugt. Die Variation der Temperatur geschah durch Änderung der Eintauchtiefe.

Probleme

- die Thermoelemente zeigten unterhalb 100 K sehr starke Abweichungen (die erhaltenen Thermospannungswerte entsprachen viel höheren Temperaturen), so daß die Temperatur der kälteren Stelle nicht genau bestimmt werden konnte.
- ein konstanter Temperaturgradient konnte nicht eingestellt werden, da sich der Pegel des flüssigen Stickstoffs, verglichen mit der benötigten Zeit für die Gleichgewichtseinstellung des Proben-Temperaturgradienten zu schnell änderte.

3. Messungen im Bereich 250 bis 285 K:

Hierzu wurde der in Abb. 3.21 gezeigte Aufbau verwendet. Die Einstellung des Temperaturgradienten erfolgte hier durch zwei Methanol-Kryostaten (Fa. Lauda).

Die wesentlichen Vorteile dieser Anordnung waren:

- sehr gute Temperaturkonstanz
- gute Bestimmungsmöglichkeit der exakten Proben- und Umgebungstemperatur

Mit dieser Apparatur wurden auch die einzigen reproduzierbaren Messungen erhalten.

3.12.3 Meßgeräte:

Da die thermoelektrischen Effekte bei Kohlenstoff nur wenige $\mu\text{V/K}$ betragen und Temperaturgradienten größer als 2 K/cm Probenlänge eine Gleichgewichtseinstellung verhindern, war die ursprüngliche Verwendung einer Kompensationsschaltung mit Spiegelgalvanometer bei einer Genauigkeit von $5.2\text{ }\mu\text{V/mm}$ Geräteausschlag zu ungenau. Es wurde deshalb mit einem Präzisions- μV -Meter (PM 2440, Fa. Philipps) mit Ausgang auf einen Kompensationsschreiber gearbeitet. Die Verwendung eines Schreibers empfahl sich besonders deswegen, da die in diesem Meßbereich auftretenden Störungen trotz guter Abschirmung der Platinleitungen sehr stark waren und somit Meßwerte auf der permanent schwankenden Analoganzeige unmöglich abgelesen werden konnten.

3.12.4 Messung der (quasiisotropen) Thermokraft an einem Stab aus polykristallinem Graphit:

Die Probe bestand aus einem vier cm langen zylindrischen Stab aus polykristallinem Graphit (Spektralkohle, Fa. Ringsdorff, Bonn-Bad Godesberg), der an beiden Seiten plangeschliffen war, um Kontaktschwierigkeiten zu minimieren. (Dies war auch der Grund für die Verwendung eines Graphitstabes, da bei Materialien aus kalziniertem Kohlenstoff keine reproduzierbaren Kontaktflächen erhalten werden konnten. Die Pt-Kontakte wurden durch die in Abb. 3.21 gezeigte Halterung an die Seitenflächen gepresst. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich 255 bis 285 K. Die Durchschnittstemperatur wurde durch Mittelwertbildung der Kontaktstellentemperaturen bestimmt. Der Temperaturgradient betrug zu keinem Zeitpunkt mehr als 2 K/cm

Probenlänge. Für eine Reproduzierbarkeitsmessung wurden alle Kontakte vollständig gelöst und dann wieder zusammengesetzt, außerdem wurde der Temperaturgradient umgekehrt.

Nach Beendigung der Messungen wurde der Graphitstab bei 900°C vier Stunden lang mit Ammoniak behandelt und daraufhin erneut gemessen.

Ergebnisse:

Die Meßpunkte sind - soweit sie reproduzierbar waren - in Abb. 3.22 eingetragen. Es handelt sich dabei um die Thermokraftwerte gegen Platin.

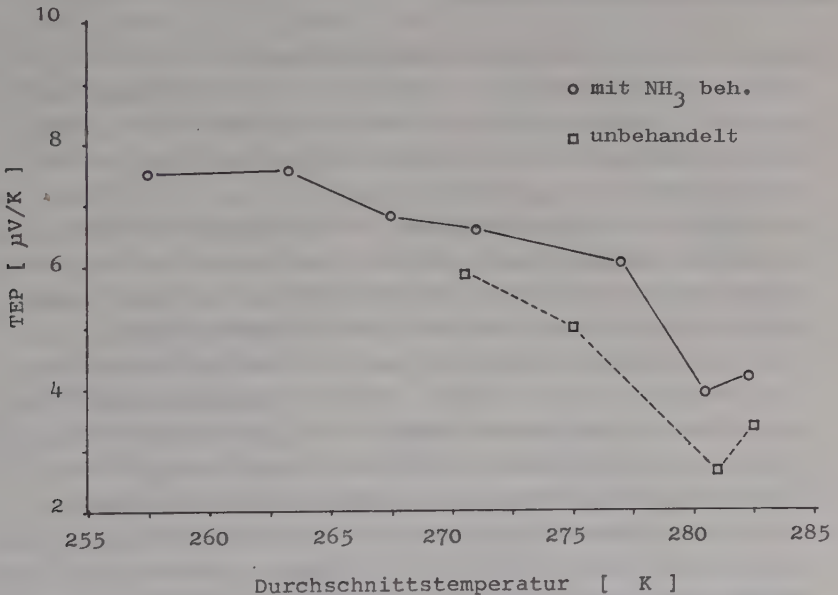


Abb. 3.22 TEP eines polykristallinen Graphitstabs vor und nach der Ammoniakbehandlung

Qualitativ ist zu erkennen, daß die NH_3 -Behandlung nicht zu einer Negativverschiebung der TEP führte, sondern das Gegenteil eintrat.

Dieses Ergebnis ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß derartige Behandlung zu starken Störungen der kristallinen

Ordnung an der Oberfläche führen dürfte, verständlich: Nach allen Erkenntnissen (siehe oben) führt die Erzeugung von Gitterstörungen zu positiven Verschiebungen; eine etwaige Donorwirkung von inkorporiertem Stickstoff (die bei einem solchen Material wegen der geringen Oberfläche nur minimal sein dürfte) wird mit Sicherheit bei weitem überkompensiert.

3.12.5 Zusammenfassung:

Als Konsequenzen der insgesamt kaum erfolgreichen Versuche ergeben sich folgende Punkte:

1. TEP-Messungen an pulverförmigen Kohlenstoffen liefern völlig unreproduzierbare Werte; ganz offensichtlich werden die elektronischen Parameter des Festkörpers durch Grenzflächenphänomene zwischen den Pulverpartikeln bei weitem übertroffen.
2. Als Kontakt- und Leitungsmaterial kommen zumindest bei derartig geringen Thermospannungen nur reine Metalle in Frage, da schon geringste Inhomogenitäten in Legierungen weit größere thermoelektrische Effekte hervorrufen.
3. Gut kristalliner Kohlenstoff ist für die hier beabsichtigten Messungen nicht geeignet, da eine Ammoniak-Behandlung bei höheren Temperaturen aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche nur zu minimaler Stickstoffaufnahme führt und die kristalline Ordnung der Oberfläche verschlechtert.
4. Zur Messung geeignet scheinen daher Preßkörper aus Aktivkohlen, die unter Zusatz von Bindemitteln hergestellt werden, weil hier Kontaktierungsschwierigkeiten minimiert würden und die Aktivkohlen strukturell derart ungeordnetes Material darstellen, daß bei einer destruktiven Gasbehandlung praktisch keine Verschlechterung mehr eintreten kann. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung von Aktivkohle-Fasern.

3.13 Darstellung von Metall-Träger-Katalysatoren

3.13.1 Allgemeines:

Kohlenstoffe mit hohen Oberflächen eignen sich gut als Träger für hochdisperse Metallkatalysatoren, dementsprechend finden vor allem Aktivkohlen breite technische Anwendung.

Die Forschungs-Bestrebungen der letzten Jahre waren zumeist auf den Einfluß der Oberflächenheterogenität und der Porenstruktur auf die Dispersion der aktiven Phase gerichtet [204 - 212]. Allgemein fördert nach diesen Arbeiten eine Verstärkung der Oberflächenheterogenität (etwa durch Vergrößerung des Abbrandes) sowie eine Zunahme der Mikroporosität die Erhöhung der Dispersion.

Dem Autor ist jedoch nur eine einzige Arbeit bekannt, die sich mit der Auswirkung von Dotierungen des Kohlenstoff-Trägers auf die Eigenschaften des Katalysators befasst; Mulay et al. [213] untersuchten die Wirkung einer Bordotierung auf als Trägermaterialien verwendete Ruße; obgleich die physikalischen Messungen (ESR und magnetische Suszeptibilität) stark verändert wurden, zeigten sich für Eisenkatalysatoren in der katalytischen Aktivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese nur geringe Unterschiede.

Solymosi et al. [214] stellten bei der Hydrierung von CO und CO₂ große Unterschiede der spezifischen Aktivitäten von Rh auf TiO₂-Trägern fest, die mit höheren Kationen (W⁶⁺) dotiert waren und erklärten diese Unterschiede mit einer veränderten Metall-Träger-Wechselwirkung. In dieser Arbeit sollte anhand einiger ausgewählter Reaktionen der Einfluß einer Ammoniak-Behandlung auf die katalytischen Eigenschaften von Metall-Kohlenstoff-Katalysatoren getestet werden. Das Ziel war, eine etwaige Änderung der elektronischen Metall-Träger-Wechselwirkung festzustellen.

3.13.2. Herstellung Edelmetall-belegter Kohlenstoff-Katalysatoren:

Als Trägermaterialien wurden folgende Kohlenstoffe verwendet: (Für die Beschreibung dieser Träger sei auf Tab. 3.3 verwiesen)

- Anthralur:

A-300, A-O₂-400, A-NH₃-900(NH₃)

- Eponit:

Ep-300, Ep-NH₃-600, Ep-NH₃-900

- Corax 3:

Co3-300, Co3-NH₃-900

- Graphit AF

GAF, GAF FeCl₃ (1. Stufe) red. H₂ 400

Die Belegung mit den Metallsalzen erfolgte mit der incipient-wetness-Technik [vgl. z.B. 216], bei der das aufzubringende Metallsalz in einer Menge eines Lösungsmittels gelöst zugegeben wird, die der Träger gerade in seinen Poren aufnehmen kann, ohne äußerlich feucht zu werden. Dazu wurde der Kohlenstoffträger mit aus einer Bürette zugetropftem Lösungsmittel verrieben, bis er feucht wirkte. Im Falle des Rußes und des Graphits konnte dieses Verfahren aufgrund der geringen Oberfläche nicht angewendet werden; hier wurden die aufgebrachten Mengen in 0.5 ml Lösungsmittel für ein Gramm des Trägers gelöst.

Die verwendeten Metallverbindungen waren PdCl₂, H₂PtCl₆·6 H₂O und RhCl₃·4 H₂O (alle von der Fa. Degussa). Als Lösungsmittel wurde im Falle des Palladiumchlorids 1 n HCl, bei den anderen Metallen 0.1 n HCl (Merk Titrisol) verwendet.

Die Imprägnation erfolgte dann ebenfalls durch Zutropfen der benötigten Metallsalzlösung aus einer Bürette, wobei nach jedem zugegebenen Tropfen der Kohlenstoff gründlich vermischt wurde.

Nach mindestens zwölfstündigem Trocknen bei 110°C wurden die Katalysatoren dann im Wasserstoffstrom 16 Stunden, im Falle der Eponit-Katalysatoren vier bis fünf Stunden reduziert. Die Reduktionstemperatur betrug bei den Eponit-Katalysatoren 240 bis 250°C , in allen anderen Fällen 400°C , wobei in 100°C -Schritten mit einer Verweilzeit von 20 min auf jeder Temperatur aufgeheizt wurde.

Im Falle der Palladium-Anthralurkatalysatoren wurden die mit 400 μmol belegten Proben mit A-300 und A- NH_3 -900 (NH_3) ein zweites Mal auf die gleiche Weise hergestellt, wobei auch frisch hergestellte Trägermaterialien und PdCl_2 -Lösungen verwendet wurden; dies geschah zum einen, um die Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethodik sowie der physikalischen Eigenschaften und katalytischen Aktivitäten zu testen, zum anderen wurden frisch hergestellte Präparate für elektronenspektroskopische Untersuchungen benötigt. Diese neuen Präparate werden in ihrer Kurzbezeichnung mit * gekennzeichnet. Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über die hergestellten Katalysatoren sowie deren Oberflächen. Zu berücksichtigen ist, daß die verwendeten Kurzbezeichnungen der Katalysatoren die aufgebraachte Metallmenge in μmol pro Gramm Kohlenstoff enthalten (Zahl hinter der Metallbezeichnung); bei höheren Belegungsmengen (speziell bei Pt) unterscheiden sich diese Werte nicht unbeträchtlich von einer Angabe in μmol Metall pro Gramm Katalysator. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der leichteren Identifikation der Katalysatoren wurde jedoch die Angabe der Metallmenge in $\mu\text{mol/g C}$ beibehalten. Die AAS-Analysen bestätigten in allen Fällen die theoretischen Metallmengen. Bei quantitativen Untersuchungen (Dispersionsmessungen, katalytische Aktivitäten) wurde selbstverständlich die real vorhandene Metallmenge pro Gramm Katalysator berücksichtigt.

Der mit Ammoniak behandelte Träger A- NH_3 -900 (NH_3) wird in den Kurzbezeichnungen der Katalysatoren nur als A- NH_3 -900 bezeichnet, da für die Metallbelegungen nur auf gleichem Wege hergestellte Präparate verwendet wurden (vgl. Tab. 3.3.).

Tabelle 3.6: Übersicht über die Metall-Trägerkatalysatoren:

Katalysator	spezif. Oberfläche [m ² /g Kat.]
1 Anthralur STA:	
A-300	695
A-NH ₃ -900	868
A-NH ₃ -900*	1270
A-O ₂ -400	781
A-300/Pd 100	720
A-300/Pd 200	753
A-300/Pd 400	667
A-300/Pd 400*	687
A-NH ₃ -900/Pd 100	857
A-NH ₃ -900/Pd 200	826
A-NH ₃ -900/Pd 400	827
A-NH ₃ -900/Pd 400*	1150
A-O ₂ -400/Pd 100	770
A-O ₂ -400/Pd 200	767
A-O ₂ -400/Pd 400	740
A-300/Pt 100	733
A-NH ₃ -900/Pt 100	810
A-300/Rh 100	751
A-NH ₃ -900/Rh 100	870

Tab. 3.6: Fortsetzung

Katalysator	spezif. Oberfläche [m ² /g Kat.]
2. Corax 3:	
Co3-300	98
Co3-NH ₃ -900	288
Co3-300/Pd 100	95
Co3-NH ₃ -900/Pd 100	277
Co3-300/Pt 100	94
Co3-NH ₃ -900/Pt 100	243
Co3-300/Rh 100	95
Co3-NH ₃ -900/Rh 100	281
3. Graphit AF:	
GAF	4
GAF FeCl ₃ red. 400°	5
GAF /Pd 100	n.b.
GAF FeCl ₃ Pd 100	n.b.
4. Eponit BEN:	
Ep-300	715
Ep-NH ₃ -600	679
Ep-NH ₃ -900	785
Ep 300/Pd 400	674
Ep 300/Pd 800	636
Ep 300/Pt 400	680
Ep 300/Pt 800	601
Ep 300/Rh 400	715
Ep 300/Rh 800	636

Tab. 3.6: Fortsetzung

Katalysator	spezif. Oberfläche [m ² /g Kat.]
Ep-NH ₃ -600/Pd 400	648
Ep-NH ₃ -600/Pd 800	585
Ep-NH ₃ -600/Pt 400	628
Ep-NH ₃ -600/Pt 800	616
Ep-NH ₃ -600/Rh 400	701
Ep-NH ₃ -600/Rh 800	665
Ep-NH ₃ -900/Pd 400	749
Ep-NH ₃ -900/Pd 800	651
Ep-NH ₃ -900/Pt 400	723
Ep-NH ₃ -900/Pt 800	654
Ep-NH ₃ -900/Rh 400	731
Ep-NH ₃ -900/Rh 800	684

3.14 Die Bestimmung der Dispersion und Teilchengröße der Edelmetalle auf Kohlenstoffträgern

3.14.1. Einleitung:

Da für die Aktivität eines Katalysators auch die Anzahl seiner aktiven Zentren entscheidend ist, gehört die quantitative Bestimmung von aktiven Katalysatoroberflächen seit langem zu den Standarduntersuchungen der Katalyseforschung. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Dispersion und damit der Teilchengröße von Metallen auf Trägermaterialien.

Zu den am häufigsten angewendeten Methoden für diese Fragestellung gehören [215-218]:

- Chemisorption geeigneter Moleküle
- Röntgenbeugung (XRD-LBA)
- Elektronenmikroskopie (TEM, REM)
- Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)
- Magnetische Methoden

In jüngerer Zeit erfolgten auch Versuche der Teilchengrößenbestimmung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie [219 - 221] und EXAFS [222 - 225].

Selektive Chemisorption reaktiver Gase:

Die Chemisorption von Gasen wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauerstoff dürfte die wohl verbreitetste Methode zur Bestimmung von Metallteilchendispersionen sein. Genaue Informationen speziell zu diesem Thema geben zum Beispiel die Literaturstellen [217, 226, 227].

In einer groben Einteilung kann man zwischen vier prinzipiellen Verfahren unterscheiden:

1. Statisch-volumetrisches Verfahren:

Hier wird eine konventionelle Hochvakuum-Gasadsorptions-Apparatur verwendet. Üblicherweise wird zunächst eine Adsorptionsisotherme, die sowohl die Chemisorption als auch die Physisorption erfaßt, bei Raumtemperatur gemessen. Nach kurzem Entgasen der Probe wird dann eine reine Physisorptionsisotherme aufgenommen; die Differenz beider Isothermen ergibt die chemisorbierte Gasmenge.

2. Gravimetrische Methoden:

Mit Hilfe von elektronischen Mikrowaagen wird die adsorbierte Gasmenge bestimmt.

3. Adsorptions-Titration:

Diese Methode geht auf Benson und Boudart [228] zurück. Dazu wird im allgemeinen eine Monolage Sauerstoff adsorbiert, der dann mit Wasserstoff aus der Gasphase nach



reagiert. Das Wasser wird entweder durch das Trägermaterial adsorbiert oder ausgefroren und man erhält bei der Abnahme des Wasserstoffdrucks gemäß der Stöchiometrie eine dreifache Meßgenauigkeit gegenüber der einfachen Wasserstoffchemisorption ($3/2 \text{ H}_2$ statt $1/2 \text{ H}_2$ pro Adsorptionszentrum).

4. Kontinuierliche Methoden:

Ihre Anwendung ist, verglichen mit den vorstehend genannten Methoden, seltener, eine jüngst erschienene Arbeit [227] diskutiert diese Methoden jedoch genau.

Man unterscheidet hier zwischen continuous flow- und pulse flow-Methoden.

Bei der continuous flow-Methode wird ein Gemisch aus Reaktions- und Inertgas über die Probe geleitet, und die durch

Chemisorption eintretende Änderung der Gaszusammensetzung über Wärmeleitfähigkeits-Messung bestimmt.

Die pulse flow-Methode beruht auf der wiederholten Injektion definierter Probengas-Mengen in einen kontinuierlichen Inertgasstrom, der über die Probe geleitet wird. Bei aufeinanderfolgenden Injektionen gelangt wegen der zunehmenden Sättigung der aktiven Probenoberfläche ein immer größerer Teil der injizierten Menge zum nachgeschalteten Detektor, bis sich nach Erreichen des Gleichgewichts die detektierten Gasmengen nicht mehr ändern.

Eine Abwandlung der continuous flow-Methode stammt von Benesi et al. [229]: hier wird die durch rasches Aufheizen einer mit H_2 belegten Probe desorbierte Wasserstoffmenge bestimmt.

3.14.2. CO- und H_2 -Chemisorption an mit Edelmetall belegten Kohlenstoff-Katalysatoren:

Da Chemisorptionsmessungen mit einer statischen Gasadsorptions-Apparatur sehr zeitraubend sind und eine größere Anzahl der Proben gemessen werden sollte, wurde eine dynamische pulse flow-Methode ähnlich der oben beschriebenen getestet.

3.14.2.1 Experimentelle Anordnung:

Verwendet wurde ein kommerzieller Sorptometer (Typ Quantasorb QS 13, Fa. Quantachrome, Syosset, N.Y.) mit elektronischer Massenfluß-Regelung. Die Gasdetektion erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, die Datenerfassung über einen eingebauten elektronischen Integrator. Zur Kontrolle der Peakprofile wurde auch ein Kompensationsschreiber angeschlossen. Als inertes Trägergas wurde im Falle der CO-Chemisorption Helium, bei der H_2 -Chemisorption Stickstoff (beide von Fa. Linde, Reinheit 99.999%) verwendet. CO und H_2 wurden aus kleinen Gasbehältern (Linde Minican CO: 99.97%, H_2 : 99.999%) über einen Spritzenadapter direkt entnommen. Die Trägergasströmung betrug bei allen Versuchen 20 ml/min. Die Injektion

der Probengase erfolgte mit gasdichten Präzisionsspritzen, die Menge betrug jedesmal 0.10 ml.

3.14.2.2 Vorversuche und experimentelle Schwierigkeiten:

- a) Die mit Wasserstoff reduzierten Proben wurden unter stetigem Stickstoffstrom bei Temperaturen zwischen 300 und 380°C ausgeheizt. Durch Desorptionsmessungen zeigte sich, daß bereits ab 180°C ein Großteil des chemisorbierten Wasserstoffs sehr schnell desorbiert wurde, dennoch wurde für die späteren Messungen standardmäßig bei 350°C ausgeheizt.
- b) Eine Ausheizdauer von einer Stunde wurde als völlig ausreichend ermittelt. Längere Ausheizzeiten, etwa über Nacht, brachten keine Verbesserungen, zeigten im Gegenteil deutliche Nachteile: bei 16 h Ausheizzeit laufen beispielsweise etwa 20 l N₂ über die Probe; bei einer Gasreinheit von 99.999% bedeutet dies jedoch eine Fremdgasmenge von ca. 0.2 ml oder 9 µmol, die ebenfalls über die Probe strömen; bei einer Einwaage mit etwa 20 µmol Metall auf dem Kohlenstoffträger kann dies bereits zu beträchtlichen Fehlern führen. Derartige Effekte konnten auch beobachtet werden. Deshalb wurde für die Routine-messungen der Stickstoff über eine Oxisorb-Patrone (Fa. Linde) nachgereinigt (erreichte Gasreinheit < 1ppm O₂). Die zuvor festgestellten Schwankungen der gemessenen Adsorptionswerte mit unterschiedlichen Ausheizzeiten traten danach kaum mehr auf. Der nachgereinigte Stickstoff wurde auch für die H₂-Chemisorptionsmessungen verwendet; hier zeigten sich jedoch - offensichtlich aufgrund der kurzen Meßzeiten - keine merklichen Unterschiede; aus diesem Grund wurde auch auf eine Nachreinigung des Heliums (bei CO-Adsorption) verzichtet.
- c) Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Proben: Proben mit geringen Metallgehalten (< 200 µmol/g) waren nach drei bis vier Injektionen gesättigt, bei höherem Gehalt waren sieben bis acht Injektionen notwendig.

Das Hauptproblem bei diesen Messungen stellte das Desorptionsverhalten der Proben dar: Nach einer halben Stunde ohne zusätzliche Gasinjektion waren bei den Metall/Kohlenstoff-Katalysatoren bereits 50% der adsorbierten Menge desorbiert, nach einer Stunde über 90%. Merklich war die Desorption bereits nach fünf Minuten. Es konnte aus den nachfolgend angeführten Gründen als sicher angenommen werden, daß es sich bei dem desorbierten Gas nicht um lediglich physisorbierte Mengen handelte:

- Nach ca. 1.5 h konnte nahezu exakt die gleiche Menge adsorbiert werden; dies ließ sich beliebig oft wiederholen; würde es sich hierbei nur um physisorbiertes Gas handeln, wäre keinerlei Chemisorption eingetreten.
- Die gemessenen Werte stimmen mit den Ergebnissen statischer Chemisorptionsmessungen gut überein (siehe unten).

Das Desorptionsverhalten scheint offenbar vom Träger abzuhängen: Während zum Beispiel von Palladium auf Anthralur innerhalb einer Stunde 90% des Adsorbats entfernt waren, behielt ein TiO_2 -Träger mit vergleichbarem Pd-Gehalt nach einer Stunde noch 50% des adsorbierten Materials.

Das Desorptionsverhalten von H_2 und CO wies an der selben Probe jedoch keine Unterschiede auf.

Alle Träger wurden ebenfalls gemessen; in keinem Fall wurden die beiden Gase meßbar adsorbiert.

3.14.2.3 Beschreibung der standardisierten

Versuchsdurchführung:

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Erfahrungen wurde die im folgenden kurz beschriebene Methode entwickelt:

50 bis 200 mg des Katalysators wurden im Meßgefäß mindestens eine Stunde bei 350°C ausgeheizt (Durch die Verwendung von nachgereinigtem Stickstoff gab es auch bei längeren Ausheizzeiten keine Probleme). Die Probe wurde dann mit einem Wasser-Thermostaten auf eine konstante Temperatur von 23°C gebracht

und die ersten 0.1 ml Probengas in den Trägergas-Strom über die Probe injiziert. Sofort nach Abklingen des Detektorsignals wurde die nächste Injektion ausgeführt. Die maximale Zeit zwischen zwei Injektionen war damit zwei Minuten. Nach gleich groß angezeigten Peaks bei zwei aufeinanderfolgenden Injektionen war die Messung beendet. Nach erneutem Ausheizen der Probe wurde eine zweite Messung mit dem anderen Probengas durchgeführt, wobei immer zuerst die Wasserstoffchemisorption gemessen wurde. Bei allen Palladiumproben wurde wegen der bekannt hohen Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium nur die CO-Chemisorption gemessen.

Die Auswertung erfolgte durch Addition der adsorbierten Mengen, wobei die Integrationswerte nach Sättigung der Probenoberfläche als Eichwerte für die 0.1 ml-Injektionen genommen wurden. Die Gasmengen wurden dann unter Berücksichtigung des aktuellen Luftdrucks und der Umgebungstemperatur auf Standardbedingungen umgerechnet.

3.14.3 Auswertung:

Die Dispersion eines Metalls ist definiert [230] als der Quotient der Anzahl der Oberflächenatome (N_S) zur Gesamtzahl der vorhandenen Metallatome (N_T):

$$D = N_S/N_T \quad (1)$$

Der Wert der mittleren Teilchengröße hängt a) von der Definition und b) von der angenommenen Teilchengometrie ab [217]; die Dispersion D steht zu dem aus Volumen und Fläche errechneten mittleren Teilchendurchmesser d_{VA} für sphärische Teilchen in folgender Beziehung:

$$d_{VA} = 6 v_M/a_M D^{-1} \quad (2)$$

v_M ist das Volumen eines Atoms im Inneren des betreffenden Metalls, a_M der Platzbedarf eines Metallatoms an der Oberfläche.

Daraus ergibt sich experimentell d_{VA} zu:

$$d_{VA} = 6 \text{ V/A} \quad (3)$$

wobei V das Volumen der vorhandenen Metallmenge und A die gemessene Metalloberfläche ist.

Die Metalloberfläche S_{Me} errechnet sich nach

$$S_{Me} = n_m^s X_M n_s^{-1} \quad (4)$$

Hier bedeuten n_m^s die Zahl der adsorbierten Probenmoleküle bei einer Monoschichtbelegung, X_M die Chemisorptions-Stöchiometrie (bezogen auf das Adsorbatmolekül) und n_s die Anzahl der Oberflächen-Metallatome pro Flächeneinheit. Für die Auswertung wurden die Werte für n_s aus Ref. [217] übernommen.

Da für Kohlenmonoxid die Adsorptions-Stöchiometrie je nach Bindungsart zwischen eins und zwei schwanken kann, wurden Dispersion, Metalloberfläche und Teilchengröße für zwei angenommene Stöchiometrien berechnet:

a) $CO/M = 1; \longrightarrow X_M = 1.0$

es werden nur linear gebundene CO-Moleküle angenommen.

b) $CO/M = 0.6; \longrightarrow X_M = 1.67$

es existiert ein beträchtlicher Anteil an verbrückt gebundenem CO.

Das Verhältnis $CO/M = 0.6$ wurde gewählt, da Rodriguez-Reinoso et al. [231] kürzlich diese Stöchiometrie an Pt-belegten Aktivkohle-Katalysatoren im Dispersionsbereich von 0.25 bis 0.5 feststellten; für die oft schlechteren Dispersionen bei den hier untersuchten Katalysatoren dürfte das 1:1-Verhältnis jedoch realistischer sein.

Tabelle 3.7 a: Charakterisierung der aktiven Phase auf Anthralur STA

Katalysator	Dispersion $X_M=1$	Dispersion $X_M=1.67$	S_{Me} $X_M=1$	S_{Me} $X_M=1.67$	d_{VA} $X_M=1$	d_{VA} $X_M=1.67$
			$[m^2/g]$	$[m^2/g]$	$[Å]$	$[Å]$
A-O ₂ -400/Pd 100	0.057	0.094	0.27	0.44	209	125
A-O ₂ -400/Pd 200	0.052	0.087	0.48	0.81	227	136
A-O ₂ -400/Pd 400	0.048	0.081	0.88	1.47	244	146
A-300/Pd.100	0.069	0.115	0.33	0.54	171	103
A-300/Pd 200	0.055	0.092	0.51	0.85	215	129
A-300/Pd 400*	0.045	0.076	0.83	1.38	261	157
A-300/Pd 400	0.054	0.090	0.99	1.65	218	130
A-NH ₃ -900/Pd 100	0.068	0.113	0.32	0.53	175	105
A-NH ₃ -900/Pd 200	0.081	0.134	0.75	1.25	146	88
A-NH ₃ -900/Pd 400*	0.097	0.162	1.77	2.96	122	73
A-NH ₃ -900/Pd 400	0.110	0.183	2.00	3.33	108	65
A-300/Pt 100	0.174	0.291	0.82	1.37	65	39
A-NH ₃ -900/Pt 100	0.050	0.084	0.24	0.39	226	135
A-300/Rh 100	0.114	0.190	0.54	0.91	99	60
A-NH ₃ -900/Rh 100	0.06	0.099	0.28	0.47	190	114

Tabelle 3.7 b: Charakterisierung der aktiven Phase auf Eponit BEN und Corax 3:

Katalysator	Dispersion $X_M=1$	Dispersion $X_M=1.67$	S_{Me} $X_M=1$	S_{Me} $X_M=1.67$	d_{VA} $X_M=1$	d_{VA} $X_M=1.67$
			[m ² /g]	[m ² /g]	[Å]	[Å]
Ep-300/Pd 400	0.131	0.220	2.40	4.00	90	54
Ep-300/Pd 800	0.103	0.173	3.60	6.02	114	68
Ep-NH ₃ -600/Pd 400	0.086	0.145	1.57	2.61	137	82
Ep-NH ₃ -600/Pd 800	0.074	0.124	2.59	4.32	160	95
Ep-NH ₃ -900/Pd 400	0.155	0.259	2.82	4.71	76	46
Ep-NH ₃ -900/Pd 800	0.090	0.151	3.16	5.28	131	78
Ep-300/Pt 400	0.252	0.420	4.50	7.52	45	27
Ep-300/Pt 800	0.342	0.571	11.35	18.95	33	20
Ep-NH ₃ -600/Pt 400	0.163	0.273	2.93	4.89	69	41
Ep-NH ₃ -600/Pt 800	0.244	0.408	8.08	13.5	46	28
Ep-NH ₃ -900/Pt 400	0.105	0.176	1.88	3.15	108	64
Ep-NH ₃ -900/Pt 800	0.222	0.371	7.37	12.30	51	31
Ep-300/Rh 400	0.386	0.646	6.72	11.22	28	17
Ep-300/Rh 800	0.198	0.330	6.58	10.99	56	33
Ep-NH ₃ -600/Rh 400	0.074	0.124	1.29	2.16	149	89
Ep-NH ₃ -600/Rh 800	0.105	0.176	3.53	5.89	104	62
Ep-NH ₃ -900/Rh 400	0.246	0.410	4.28	7.15	45	27
Ep-NH ₃ -900/Rh 800	0.148	0.247	4.94	8.24	74	45

Corax 3:

Co3-300/Pd 100	0.029	0.049	0.14	0.23	405	242
Co3-NH ₃ -900/Pd 100	0.039	0.066	0.19	0.31	301	180

Tabelle 3.8: Werte der H₂-Chemisorption:

Katalysator	Dispersion
	($X_M=2$)
A-300/Pt 100	0.635
A-NH ₃ -900/Pt 100	0.155
A-300/Rh 100	0.028
A-NH ₃ -900/Rh 100	0.259
Ep-300/Pt 400	> 1
Ep-300/Pt 800	> 1
Ep-NH ₃ -600/Pt 400	0.733
Ep-NH ₃ -600/Pt 800	0.969
Ep-NH ₃ -900/Pt 400	0.313
Ep-NH ₃ -900/Pt 800	0.938
Ep-300/Rh 400	0.155
Ep-300/Rh 800	0.123
Ep-NH ₃ -600/Rh 400	0.011
Ep-NH ₃ -600/Rh 800	0.205
Ep-NH ₃ -900/Rh 400	0.151
Ep-NH ₃ -900/Rh 800	0.130

Tabelle 3.9: Vergleich der pulse-flow-Ergebnisse mit der statisch-volumetrischen Methode:

Katalysator	adsorbierte CO-Menge [$\mu\text{mol/g}$ Probe]	
	statisch	dynamisch
A-NH ₃ -900/Pd 400*	42	42
TiO ₂ P 25 V/Pd 411	24	24.5
TiO ₂ P 25 V/Pd 200	18	19.5

3.14.4 Ergebnisse:

Die Chemisorption von H_2 ergab oft unrealistische Ergebnisse, während die Ergebnisse mit CO immer sinnvollen Werten entsprachen. Zudem wurden in drei Fällen die Ergebnisse mit der statischen CO-Chemisorption überprüft, wobei in allen drei Fällen eine ausgezeichnete Übereinstimmung festgestellt wurde (Tabelle 3.9). (Es wurde das oben beschriebene Verfahren mit Differenzbildung aus Chemisorptions-/Physisorptions-Werten und der reinen Physisorptionsisotherme angewendet). Die hierfür verwendeten TiO_2 -Präparate wurden von K.-H. Stadler [232] im Rahmen seiner Dissertation hergestellt. Die Berechnungen von Metalloberflächen und Teilchengrößen in Tabelle 3.7 stützen sich daher ausschließlich auf die CO-Chemisorption, die Werte der H_2 -Chemisorption sind vollständigshalber in Tabelle 3.8 angegeben.

3.14.5 Diskussion der Ergebnisse:

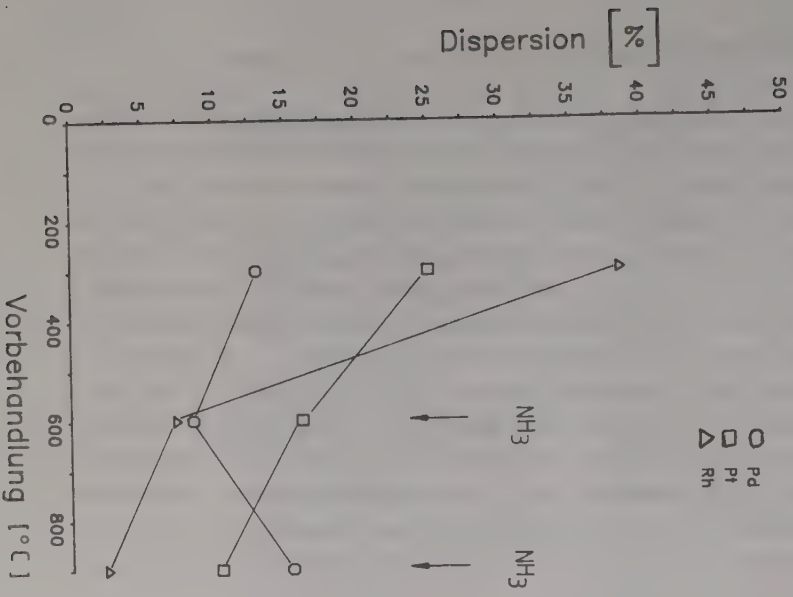
Die Katalysatoren zeigten zum Teil sehr unterschiedliches Dispersionsverhalten.

Bei Eponit BEN war die Dispersion auf den mit Ammoniak behandelten Trägern bis auf eine Ausnahme immer deutlich schlechter als beim unbehandelten Kohlenstoff; das galt für alle verwendeten Metalle (Abb.3.23). Bei Palladium und Rhodium verschlechterte sich erwartungsgemäß die Dispersion mit doppelter Belegungsmenge, bei Platin beobachtet man jedoch eine erstaunliche Erhöhung.

Anthralur STA wurde in erster Linie mit Palladium belegt. Hier zeigte sich auf den mit Ammoniak behandelten Trägern eine deutlich bessere Dispersion bei Belegungsmengen über 100 $\mu\text{mol/g}$ als bei dem unbehandelten oder dem oxidierten Träger. Besonders erstaunlich war die Beobachtung, daß bei den mit Ammoniak behandelten Trägern die Dispersion mit zunehmender Belegungsmenge noch anstieg (Abb.3.24), während in den anderen Fällen die erwartete Abnahme mit zunehmender Belegungsmenge beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhalts wird im Rahmen der Diskussion der Teilchengrößenbestimmung

Abb. 3.23

Änderung der Dispersion mit der Trägervorbehandlung
Eponit mit 400 μmol Metallbelegung:



Änderung der Dispersion mit der Trägervorbehandlung
Eponit mit 800 μmol Metallbelegung:

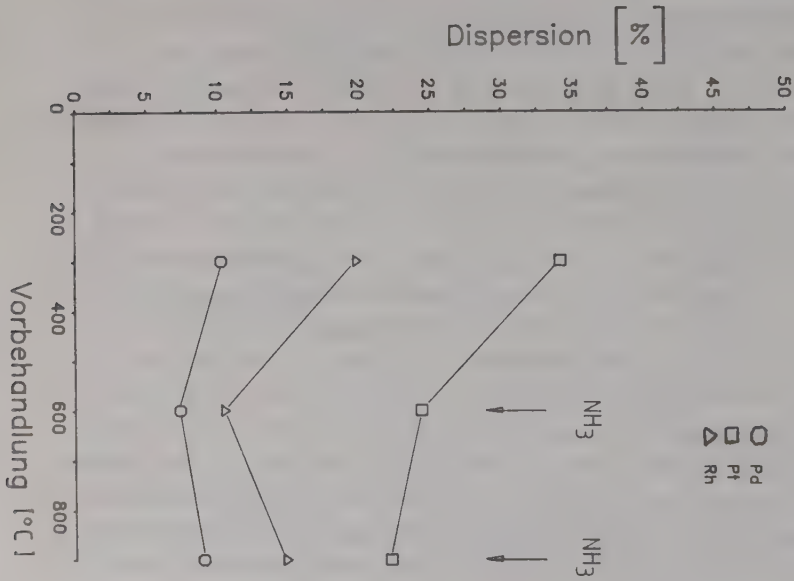
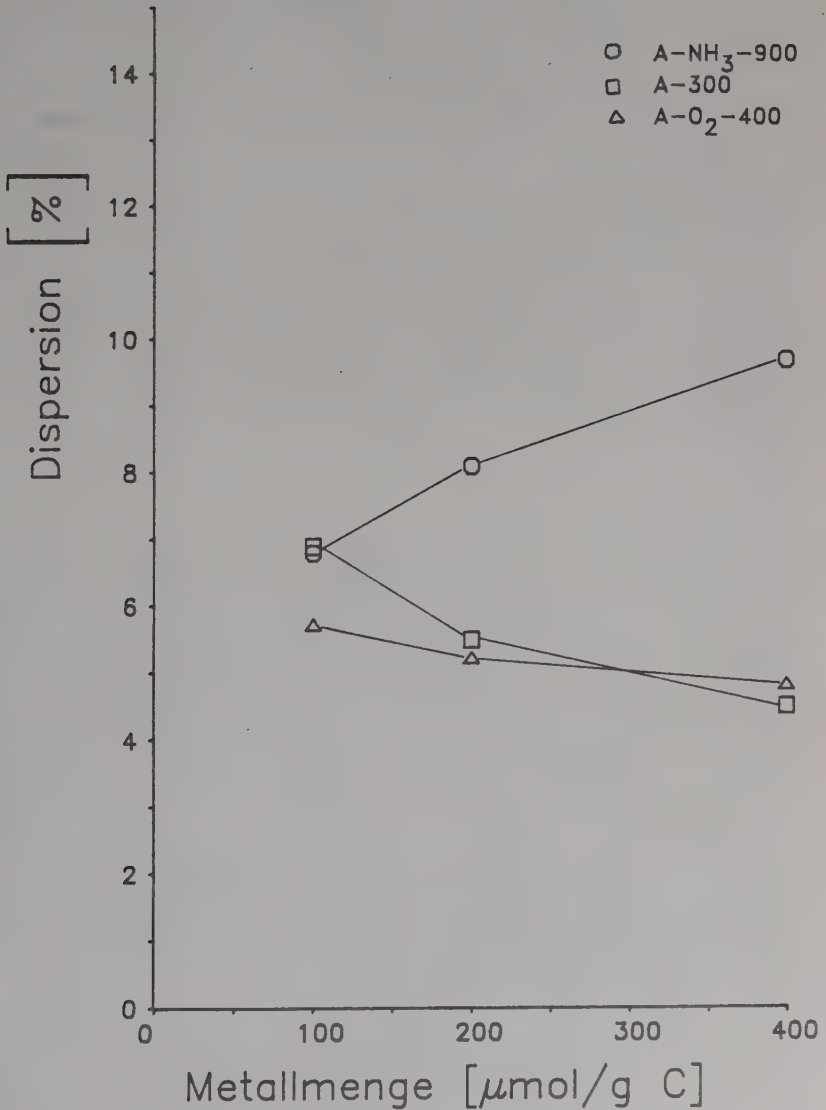


Abb.3.24

Änderung der Dispersion mit der Palladium-Belegungsmenge auf Anthralur STA bei verschiedener Träger-Vorbehandlung



durch Röntgenlinien-Verbreiterung (XRD-LBA) (siehe unten) vorgeschlagen.

Bei Rhodium und Platin auf Anthralur, die nur mit Mengen von 100 $\mu\text{mol/g}$ C belegt wurden, zeigte sich das gleiche Verhalten wie bei Eponit: auf dem Ammoniak-behandelten Träger war die Dispersion wesentlich schlechter.

Bei dem Ruß Corax 3 ließen sich lediglich die Palladium-Proben zuverlässig messen, die Platin- und Rhodium-Dispersionen lagen bereits im Bereich des Meßfehlers.

Daß die Dispersion von Palladium auf dem mit Ammoniak behandelten Ruß etwas besser ist, erstaunt angesichts der drastischen Vergrößerung der Rußoberfläche durch die Ammoniak-behandlung nicht.

Vergleicht man die Anthralur-Katalysatoren mit denen auf Eponitbasis, so fällt auf, daß die Dispersion im großen und ganzen auf Eponit deutlich besser ist; dies könnte an der geringeren Reduktionstemperatur der Eponitproben (250 statt 400°C) liegen, obgleich nach jüngsten Untersuchungen an Platin keinerlei Sinterung bei 400°C auf Aktivkohle-Oberflächen auftreten soll [231].

3.14.6 Kritik:

Die Meßmethode zeigte bei der CO-Chemisorption gute Resultate, die in drei Testfällen auch durch die statische Chemisorption bestätigt wurden. Da die Konzentration des Probengases an der Oberfläche zum einen nur sehr kurze Zeit aufrecht erhalten wird und wenig später auf extrem geringe Werte absinkt, ist klar, daß die Methode nur anwendbar ist, wenn die Chemisorption sehr schnell geschieht. Dies könnte zum Beispiel bei der beobachteten viel zu geringen Wasserstoff-Aufnahme an Rhodium eine Rolle spielen, möglich wäre aber auch, daß durch die aus der exothermen Chemisorptionsreaktion freiwerdende Wärme wieder zur Dissoziation der Oberflächenverbindung führt, da die Wärmeableitung im Katalysatorpulver relativ schlecht ist. Dadurch wird jedoch nicht die wiederum viel zu hohe H_2 -

Chemisorption an Pt erklärt; möglicherweise spielen hier spill-over-Effekte eine Rolle.

Das fast vollständige Verschwinden des chemisorbierten Gases nach einer Stunde (bei Kohlenstoffträgern) dürfte jedoch nicht auf spill-over zum Träger zurückzuführen sein: In den Vorversuchen zeigte sich, daß die Chemisorption im Abstand von 1 bis 1.5 h immer wieder wiederholt werden kann; diese Versuche wurden in einer Testreihe zwölfmal hintereinander gemacht. Der Träger hätte hier trotz seiner großen Oberfläche irgendwann gewisse Sättigungserscheinungen zeigen sollen.

Warum aber wird die chemisorbierte Schicht so schnell entfernt?

Nachdem bei der dynamischen Methode die Probengas-Front die Katalysatoroberfläche passiert hat, sinkt die Konzentration des Gases an der Oberfläche exponentiell auf einen Wert nahe Null ab; diese Situation unterscheidet sich in nichts von der Evakuierung in einem statischen System. Bei den hier durchgeführten statischen Messungen mußte nach Registrierung der kombinierten Physisorptions/Chemisorptions-Isotherme jedoch wegen den engen Kapillaren des Meßsystems mindestens 20 bis 30 Minuten evakuiert werden, um den gewünschten Enddruck von 10^{-5}

Torr zu erreichen (Üblicherweise wird bei derartigen Messungen nur kurz (ca. ein bis zwei Minuten) evakuiert, bevor die Physisorptionsisotherme gemessen wird). Wie die Messungen zeigten, wurde hier das chemisorbierte Gas jedoch nicht entfernt. Stadler [233] beobachtete bei seinen Chemisorptionsmessungen an der gleichen Apparatur einen Verlust des chemisorbierten Gases erst nach mehreren Stunden unter Hochvakuum. Man könnte daher vermuten, daß das laufend über die Probe strömende Trägergas eine Art Sputter-Effekt ausübt.

Abschließend ist zu sagen, daß mit der hier beschriebenen Methode gut und sehr zeitsparend gearbeitet werden kann, wenn das Verfahren von Fall zu Fall empirisch optimiert wird; es dürften dann an anderen Katalysator-Trägersystemen durchaus auch Messungen der Wasserstoffchemisorption möglich sein.

3.15 Teilchengröße-Bestimmung durch Röntgen-Linienverbreiterungsanalyse (XRD-LBA)

3.15.1 Allgemeines:

Liegt die Größe eines fehlerfreien Kristallits über 500 nm, wird die Breite eines Röntgenreflexes ausschließlich durch instrumentelle Faktoren bestimmt. Bei abnehmender Kristallitgröße kommt es zu einer Linienverbreiterung, die bei Abwesenheit von Strukturdefekten umgekehrt proportional zur Teilchengröße ist.

Die einfachste Möglichkeit zur röntgenographischen Bestimmung der Teilchengröße liegt deshalb in der Ermittlung der Halbwertsbreite eines bestimmten (vorzugsweise des intensivsten) Röntgenreflexes. Die Dicke des Kristallits ist über die Scherrergleichung [234] mit der Peak-Halbhöhenbreite verknüpft:

$$L = K\lambda / \Delta(2\theta) \cos \theta_0$$

L bedeutet die Dicke des Kristallits senkrecht zu den reflektierenden Ebenen, λ die Wellenlänge des Röntgenlichts, $\Delta(2\theta)$ die Peak-Halbhöhenbreite (im Bogenmaß) und θ_0 den Bragg-Winkel am Peak-Maximum. Die Linienbreite muß, speziell bei nichtmonochromatisiertem Röntgenlicht und/oder nicht hochwertigen Geräten noch in Bezug auf die Linienverbreiterung des Geräts korrigiert werden. Bewährt hat sich dazu die von Warren vorgeschlagene Korrektur [235],

$$[\Delta(2\theta)]^2 = B^2 - b^2$$

wobei B die unkorrigierte Linienbreite und b die instrumentelle Verbreiterung ist.

Die Methode hat jedoch verschiedene Nachteile: Zum einen ist in den Flügeln des Peak-Profiles sehr viel Information über die kleineren Kristallite enthalten; da nur die Peak-Halbhöhenbreite bestimmt wird, geht die Information darüber zum Teil

verloren, was speziell bei einer breiten Teilchengröße-Verteilung zu einer beträchtlichen Überschätzung des durchschnittlichen Teilchengrößendurchmessers führen kann, zum anderen hat die Peak-Halbhöhenbreite keine klare physikalische Bedeutung. Um dem abzuhelpen, gibt es zwei prinzipielle Korrekturverfahren:

- Abzug des Untergrunds (im Falle von Metall-Träger-Katalysatoren also den Beitrag des Trägers; bei schiefem Untergrund ergeben sich hierbei aber Schwierigkeiten).
- Bestimmung der sogenannten integralen Halbwertsbreite (totale Fläche unter dem Peakprofil geteilt durch die maximale Peakintensität).

Zu einer wesentlich realistischeren Einschätzung der wahren Teilchengröße sowie vor allem auch der Größenverteilung gelangt man mit Hilfe einer Linienprofil-Analyse (LPA). Es werden dazu zwei verschiedene Methoden angewandt:

- Stokes-Methode [236] (Fourieranalyse)

- numerische Dekonvolution des Peak-Profiles [237, 238]

Auf diese Methoden soll hier nicht weiter eingegangen werden, da ihre Durchführung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Eine aktuelle Übersicht über die röntgenographischen Möglichkeiten an Katalysatoren gibt Gallezot [239], eine ausführliche Anleitung über die Stokes-Methode mit Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten findet sich in [240], einen gut verständlichen Algorithmus für die Fourier-Methode (verwendbar zur Erstellung eines Computerprogramms) beschreibt Woolfson [241].

Auf ein besonders gelungenes Anwendungsbeispiel der Stokes-Methode an Palladium auf einem Ruß-Träger soll hier noch hingewiesen werden [242].

3.15.2. Bestimmung der Teilchengröße an zwei mit Pd belegten Proben Anthralur STA:

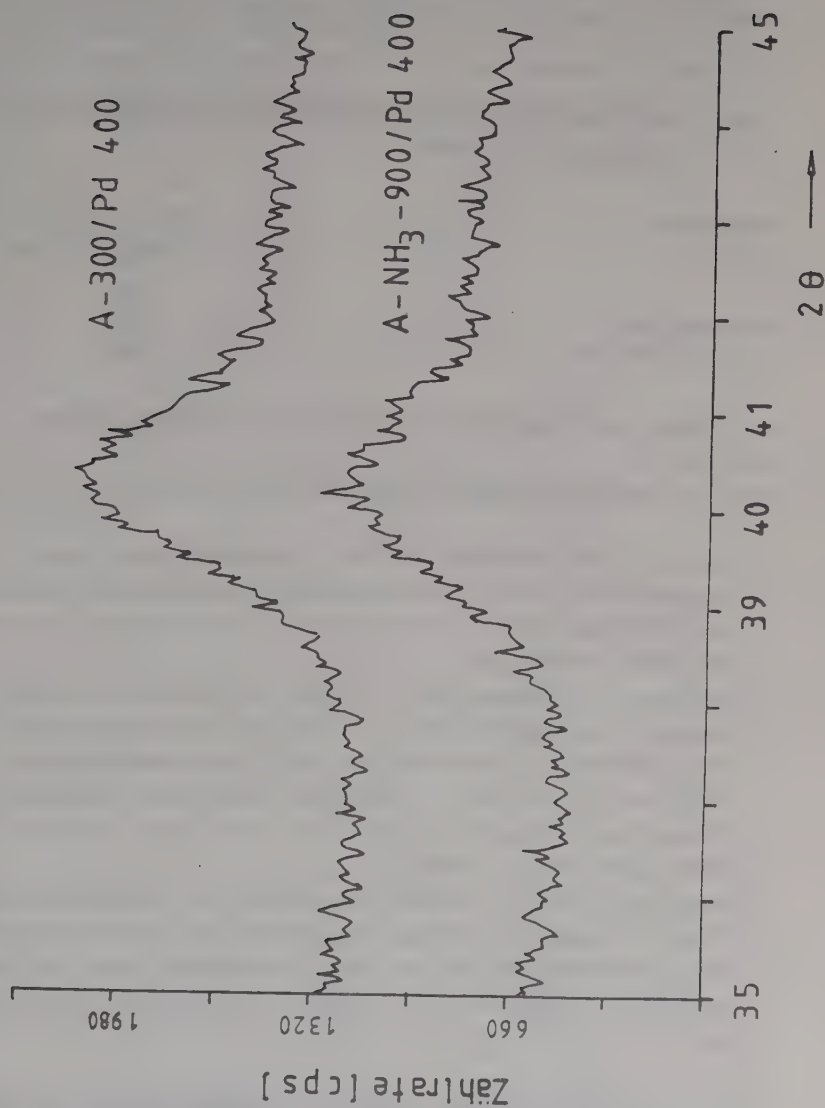
Die Messungen wurden bei der Firma Siemens in Karlsruhe an einem Diffraktometer vom Typ Siemens Diffrac 11 (Strahlung: Cu $k \alpha$) vorgenommen.

Gemessen wurde der (111)-Reflex von Palladium, $d = 2.246 \text{ \AA}$, $\theta = 20.056^\circ$ (ASTM-Werte). Aufgenommen wurde im step-scanning-Modus zwischen $2\theta = 35$ bis 45° mit einem Winkelinkrement von $0.05^\circ (2\theta)$ und einer Zähldauer von 10 Sekunden pro step. Die Geräteverbreiterung wurde an stressfreier, getemperter Palladiumfolie bestimmt. Die reinen Träger wurden ebenfalls gemessen und ihr Beitrag vom Palladium-Profil rechnerisch abgezogen. Die Peak-Halbhöhenbreite (FWHM) wurde über den angeschlossenen Computer automatisch bestimmt. Eine Bestimmung der integralen Halbwertsbreite war aufgrund der mangelnden Softwareunterstützung nicht möglich, ebenso auch keine Linienprofil-Analyse.

3.15.3 Ergebnisse:

Die Messungen waren nur bei den $400 \mu\text{mol}$ -Proben erfolgreich; die Proben mit geringerem Metall-Gehalt zeigten für eine Auswertung zu geringe Intensitäten. Abb. 3.25 zeigt die erhaltenen Peakprofile.

Probe	A-300/Pd 400	A-NH ₃ -900/Pd 400
2θ	40.25	40.15
d	2.239	2.244
[A]		
Intensität	723	632
[cps.]		
FWHM	1.3000	2.0500
[$^\circ 2\theta$]		
Peakfläche	22900	31580
[cps.]		
FWHM _{ger.}	0.06	0.06
[$^\circ 2\theta$]		
$L(111)$	65.2	41.3
[A]		

Abb. 3.25: XRD - Profile der $\text{Pd}_{(111)}$ - Reflexe

Als Konstante K in der Scherrer-Gleichung wurde der Wert 0.9 eingesetzt, welcher üblicherweise bei der Bestimmung der Peakbreite durch Messung der Halbhöhenverbreiterung verwendet wird [217].

3.15.4 Vergleich der röntgenografischen Bestimmung mit den Chemisorptionswerten:

Katalysator	XRD $[L_{111}]$	Chemisorption (CO) ($X_m=1$) $[d_{VA}]$
A-300/Pd 400	65	261
A-NH ₃ -900/Pd 400	41	122

Es ergeben sich erhebliche Diskrepanzen zwischen beiden Methoden.

Dafür können verschiedene Ursachen verantwortlich sein:

- 1) Es kann nicht beurteilt werden, inwieweit eine Peakverbreiterung durch Gitterdefekte vorhanden ist; sollte dies der Fall sein, würde die XRD-Bestimmung zu kleine Teilchen vortäuschen.
- 2) Sind mehrere Kristallite zu einem größeren polykristallinen Partikel zusammengelagert, so erfaßt die XRD-Analyse die individuellen Kristallitgrößen, die Chemisorption hingegen nur die frei zugängliche Oberfläche (Mit Hilfe der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) wäre die Dimension des Gesamtpartikels erfaßbar).
- 3) Da es sich bei den Aktivkohleträgern um stark mikroporöses Material handelt, könnten Metallpartikel zum Teil in oder auf Porenöffnungen sitzen; die "Unterseite" des Partikels wäre somit durch die Chemisorption ebenfalls nicht erfassbar.

Diese Vorstellung könnte auch die scheinbar zunehmende Dispersion bei den Ammoniak-behandelten Anthralur-Trägern (siehe oben) erklären: Bei geringen Belegungsmengen sitzen prozentual

mehr Metallteilchen in Poren als bei höheren Metallkonzentrationen; bei diesen Teilchen ist ein weit größerer Anteil der Oberfläche durch Chemisorption unzugänglich als bei den auf der äußeren Oberfläche des Trägers befindlichen Teilchen. Da dies speziell beim NH_3 -behandelten Anthralurträger auftritt, sollte eine Analyse der Mikro- und Mesoporen darüber weitere Informationen liefern (siehe nächstes Kapitel).

3.16 Untersuchung der Porenstruktur an mit Palladium belegten Anthralur-Katalysatoren

Da die mit Palladium belegten Anthralur-Präparate in Hinblick auf die Metall-Dispersion und katalytische Aktivität (siehe unten) interessante Eigenschaften zeigten, wurden sie für diese Untersuchungen ausgewählt. Gemessen wurden die mit 400 μmol belegten Präparate $\text{A-NH}_3\text{-900}$, $\text{A-O}_2\text{-400}$ sowie A-300 . Die reinen Träger wurden ebenfalls gemessen, wobei jedoch die Werte für die Probe A-300 von A. Vass [243] übernommen wurden; bei dieser Probe stellte sich später jedoch heraus, daß es sich um eine andere Herstellercharge handelte, die eine leicht verschobene Mesoporen-Verteilung zeigte; für die hier beabsichtigten Vergleiche mit dem mit Palladium belegten Material waren die Werte jedoch verwendbar.

Die Analysen wurden vor allem mit der Absicht vorgenommen, die Mesoporen-Größenverteilung zu ermitteln, es wurde jedoch auch die Bestimmung der BET-Oberfläche sowie des Mikroporen-Volumens durchgeführt.

3.16.1. Experimentelles:

Die Messungen erfolgten nach dem Verfahren der Tieftemperatur-Stickstoffadsorption in einem dynamischen System, das auch bei der Metall-Dispersionsbestimmung bereits verwendet wurde.

Die Einstellung der verschiedenen Stickstoff-Partialdrücke erfolgte durch Mischung des Adsorbens mit einem Inertgas (Helium) mit Hilfe elektronischer Massenfluß-Regler.

Aufgenommen wurden die Adsorptionsisothermen bis zu einem relativen Druck (p/p_0) von 0.65 - 0.7, wobei im Bereich von ca. 0.35 bis zu 0.7 auch die Desorptionsisotherme für die Mesoporenanalyse bestimmt wurde. Ausserdem wurde als Referenz für die Mesoporenanalyse ein Punkt der Desorptionsisotherme bei $p/p_0 > 0.96$ gemessen.

Die Desorption des adsorbierten Stickstoffs wurde numerisch integriert und nach jedem Messpunkt durch Injektion definierter Stickstoffmengen geeicht. Der Sättigungsdampfdruck p_0

Abb. 3.27

Vergleich der Adsorptionsisothermen von
Pd-belegtem und unbelegtem A-O₂-400

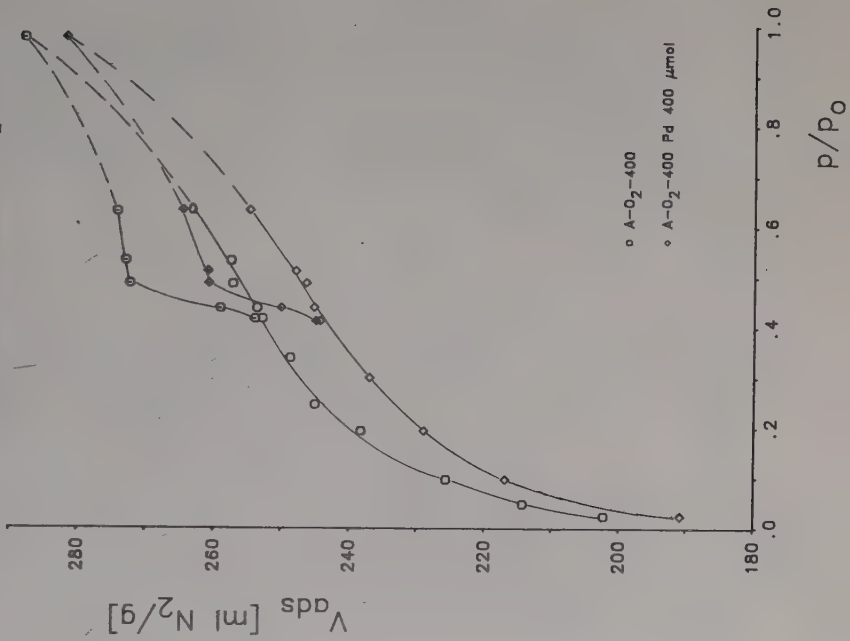


Abb. 3.26

Vergleich der Adsorptionsisothermen von
Pd-belegtem und unbelegtem A-NH₃-900

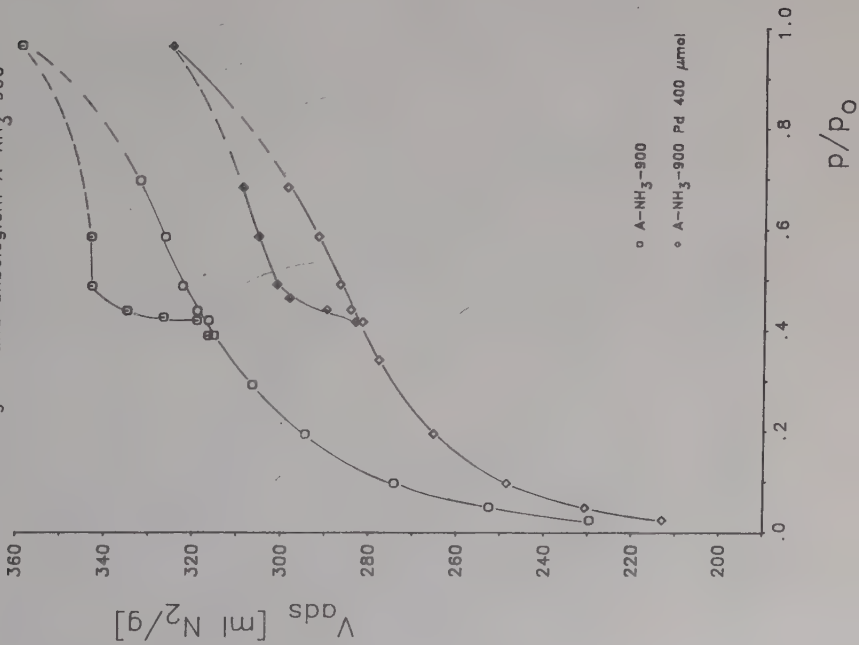


Abb.3.28

BET-Adsorptionsisotherme von A-300/Pd 400

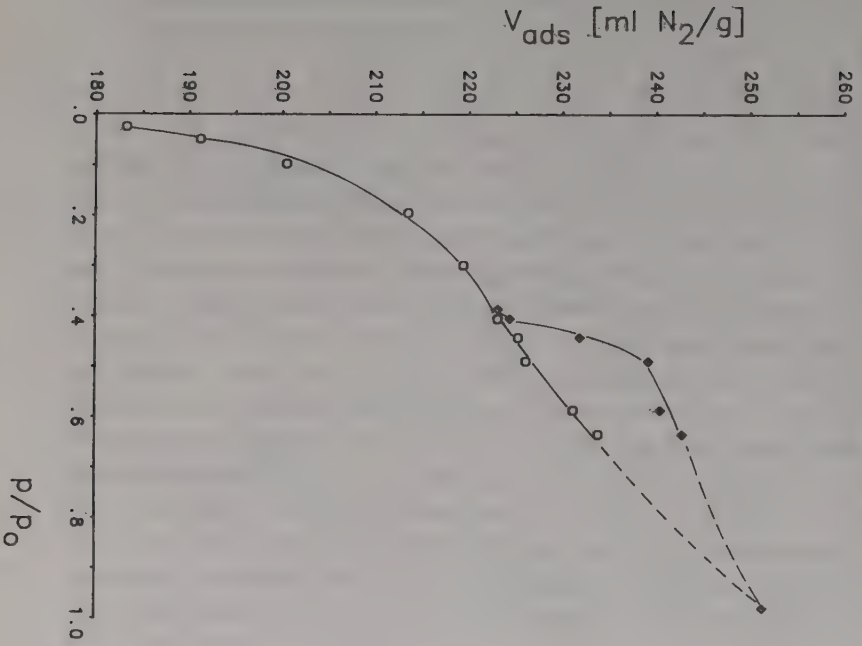
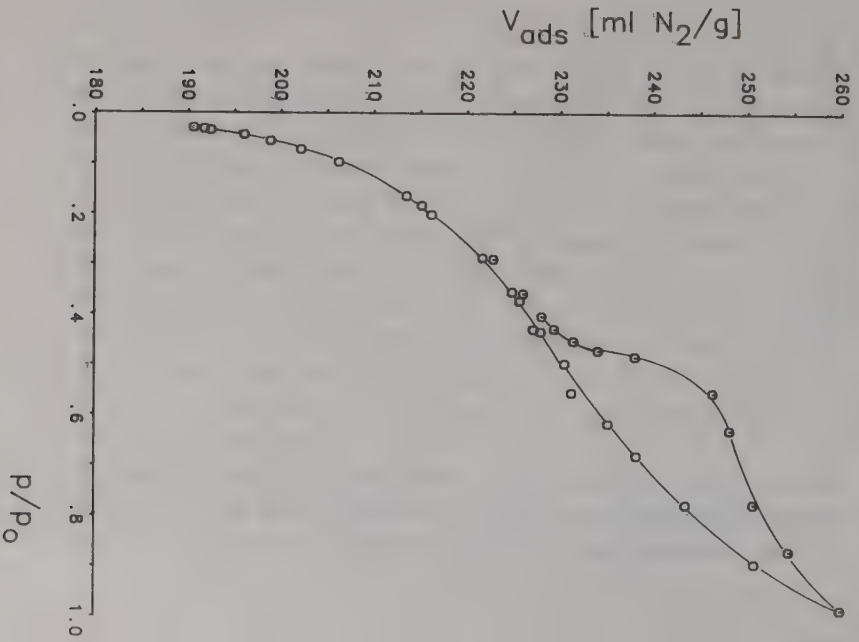


Abb.3.29

BET-Adsorptionsisotherme von A-300



wurde in einstündigem Abstand auf statisch-volumetrische Weise bestimmt. Die erhaltenen Isothermen sind in den Abbildungen 3.26 bis 3.29 dargestellt. Die adsorbierten Stickstoffmengen beziehen sich jeweils auf ein Gramm des Katalysators.

3.16.2 Auswertung:

Für die Theorie der von Brunauer, Emmett und Teller [174] entwickelten Methode sowie der hier durchgeführten speziellen Untersuchungsmethoden sei auf das Standardwerk von Gregg und Sing [246] verwiesen.

Die Bestimmung des Mikroporenvolumens geschah nach der von Sing [244] vorgeschlagenen α_s -Methode, wobei jedoch nicht die von Sing an SiO_2 gemessenen Standard-Isothermen, sondern eine jüngst von Rodriguez-Reinoso et al. [245] publizierte Standard-Isotherme für Aktivkohlen verwendet wurde; dieses Standardmaterial wurde durch spezielle thermische Behandlung einer Aktivkohle aus Olivenkernen, die so gut wie keine Mesoporen enthielt, hergestellt; durch die Temperaturbehandlung wurde ein vollständiger Verschluss der Mikroporen erreicht. Der hier durchgeführten Mesoporenanalyse liegt die Annahme zylinderförmiger Poren zugrunde, bei denen der tatsächliche Porenradius r_p sich nach

$$r_p = r_K + t$$

errechnet, wobei r_K der Kelvinradius der Pore und t die Dicke der bei einem gegebenen Druck an den Porenwänden adsorbierten Stickstoffschicht ist.

Bestimmung der BET-Oberfläche:

Dazu wird aus der Auftragung der BET-Geraden

$$\frac{p/p_0}{V_{\text{ads}}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} p/p_0$$

$$y = b + m x$$

die Steigung m und der Ordinatenabschnitt b bestimmt.
Nach

$$V_M = 1/(m + b)$$

läßt sich das adsorbierte Volumen einer Monoschicht und daraus unter Verwendung des Platzbedarfs eines Stickstoffmoleküls ($16.2 \text{ \AA}^2$) die spezifische Oberfläche

$$S = 4.35 V_M$$

bestimmen.

Die Abbildungen 3.30 bis 3.34 zeigen die BET-Auftragungen. Deutlich ist zu erkennen, daß in keinem Fall eine Linearität gegeben war; man beobachtet immer einen Anstieg der Kurve mit zunehmendem p/p_0 .

Üblicherweise ist die BET-Gleichung im Bereich zwischen $0.05 < p/p_0 < 0.35$ gültig; eine Linearregression der Meßwerte dieses Abschnitts ergibt aber in allen Fällen einen negativen Ordinatenabschnitt. Nur bei Regression der drei niedrigsten p/p_0 -Werte findet man einen positiven Wert für b , jedoch sollte hier ($p/p_0 < 0.05$) die BET-Gleichung nicht mehr anwendbar sein.

Es werden daher in Tabelle 3.10 zwei Werte für die aus der BET-Gleichung berechneten spezifischen Oberflächen angegeben: Bei den Werten aus den Messpunkten im Druckbereich p/p_0 0.02 - 0.1 (gestrichelte Kurven in den Abb. 3.30 - 3.34) wurde der durch Linearregression erhaltene positive Ordinatenabschnitt

Abb.3.30

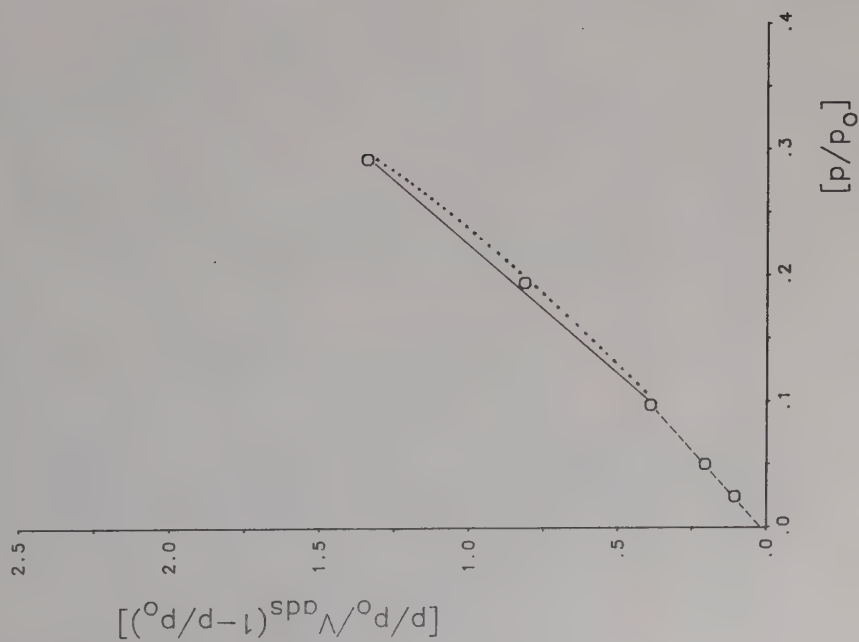
Darstellung der BET-Geraden von A-NH₃-900:

Abb.3.31

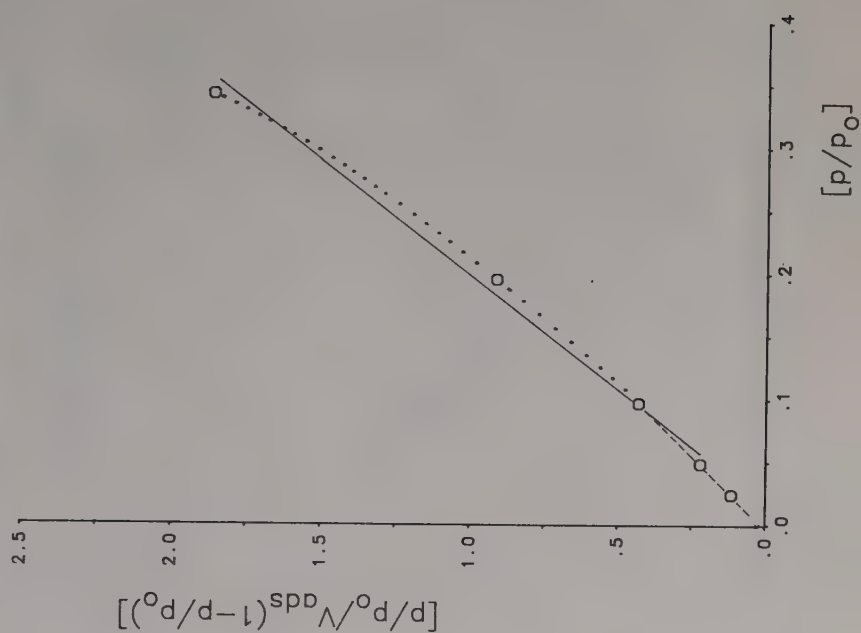
Darstellung der BET-Geraden von A-NH₃-900/Pd 400:

Abb.3.32

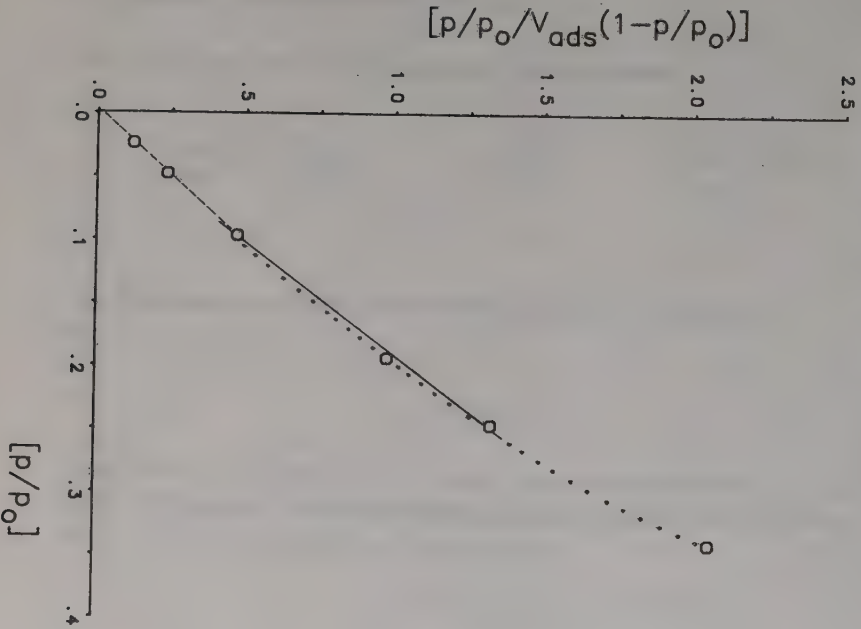
Darstellung der BET-Geraden von A-O₂-400:

Abb.3.33

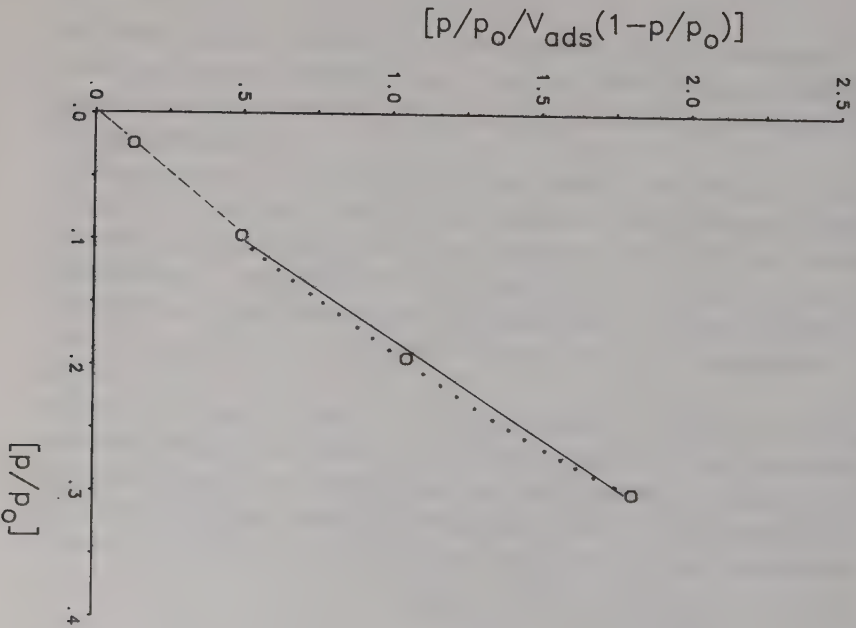
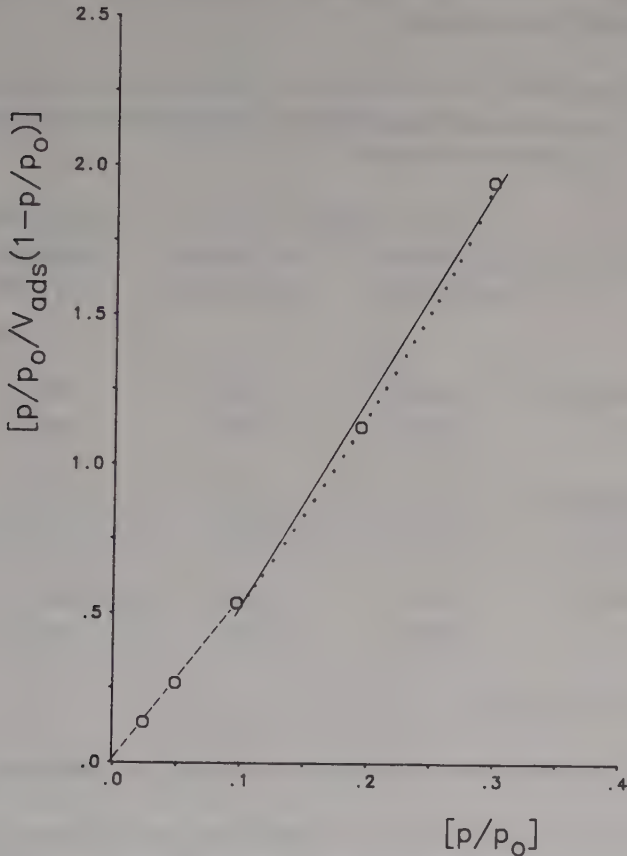
Darstellung der BET-Geraden von A-O₂-400/Pd 400:

Abb.3.34 Darstellung der BET-Geraden von A-300/Pd 400:



mit berücksichtigt, bei den Ergebnissen aus dem Druckbereich 0.1 bis 0.35 (durchgezogene Kurve in den Abb. 3.30 - 3.34) wurde der erhaltene negative Ordinatenabschnitt gleich null gesetzt.

Der Grund für das Abweichen von der Linearität liegt in der hohen Mikroporosität der Aktivkohle-Präparate.

Die Werte für die spezifische Oberfläche sind aufgrund des nichtlinearen Verlaufs der BET-Kurven willkürlich; je nach dem berücksichtigten p/p_0 -Bereich ergeben sich Abweichungen bis zu 25%. In Tabelle 3.10 sind die erhaltenen Werte auch mit denen

der Einpunkt-Bestimmung am Areameter verglichen; es zeigen sich deutliche Abweichungen.

Tab. 3.10: Vergleich der aus der BET-Gleichung errechneten spezifischen Oberflächen mit den Resultaten der Areametermessungen:

Probe (p/p _O -Bereich) →	spezif. Oberfl. (BET)	spezif. Oberfl.	
	(0.02-0.1) [m ² /g Kat.]	(0.1-0.35) [m ² /g Kat.]	(Aream.) [m ² /g Kat.]
A-NH ₃ -900/Pd 400	1001	772	827
A-NH ₃ -900	1113	890	868
A-O ₂ -400/Pd 400	866	671	740
A-O ₂ -400	895	767	781
A-300/Pd 400	791	617	667
A-300	813	676	640 (*)

(*) Werte von A. Vass

Bestimmung des Mikroporen-Volumens nach der α_s -Methode:

In den Abbildungen 3.35 bis 3.40 sind die adsorbierten Stickstoff-Volumina gegen die α_s -Werte der Aktivkohlen-Standard-Isotherme von Rodriguez-Reinoso et al. [245] aufgetragen.

Abb. 3.35

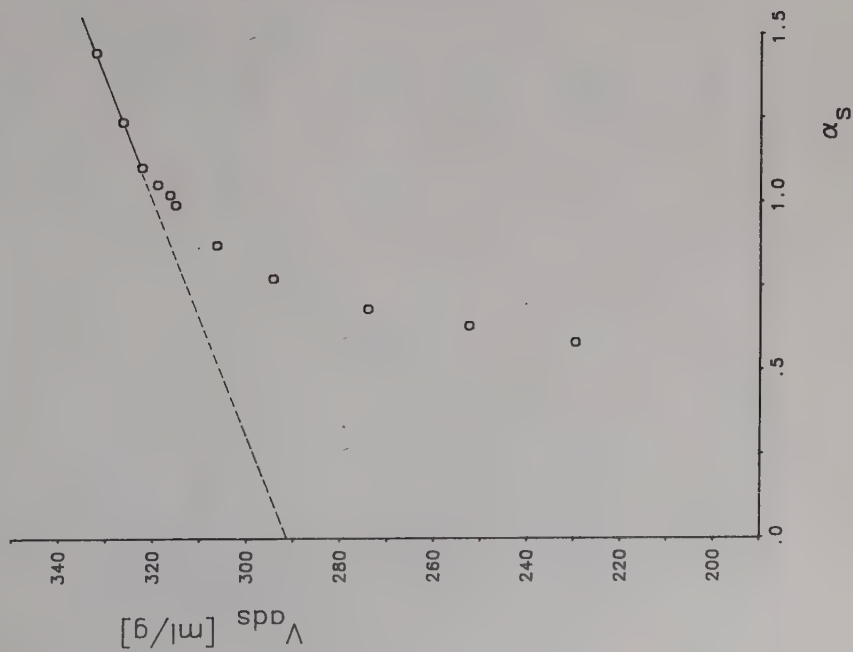
 α_s - Plot von A-NH₃-900:

Abb. 3.36

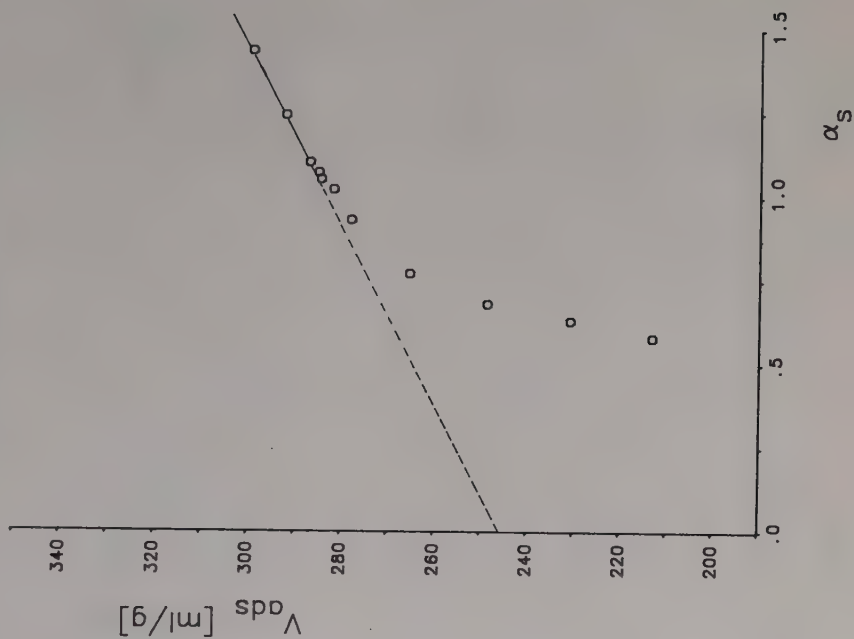
 α_s - Plot von A-NH₃-900/Pd 400:

Abb. 3.37

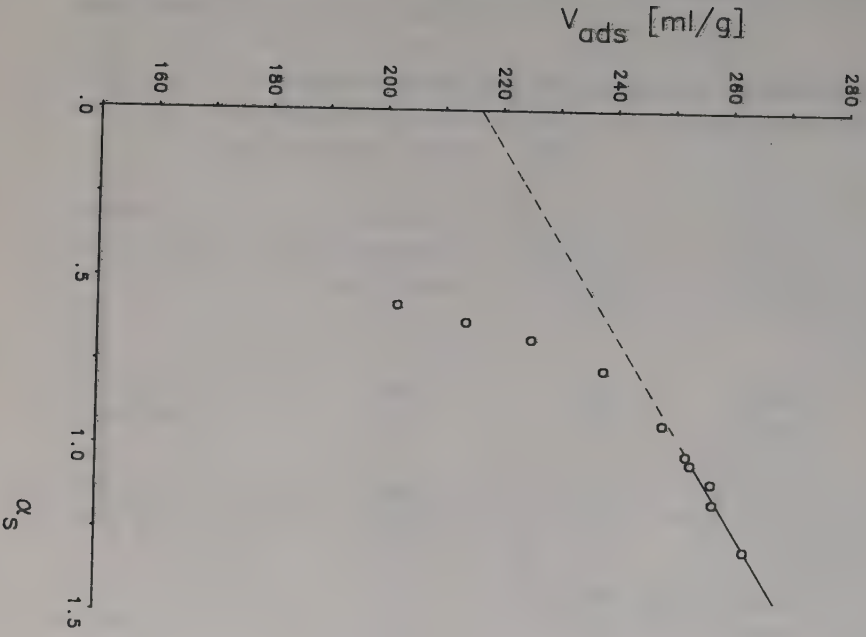
 α_s - Plot von A-O₂-400:

Abb. 3.38

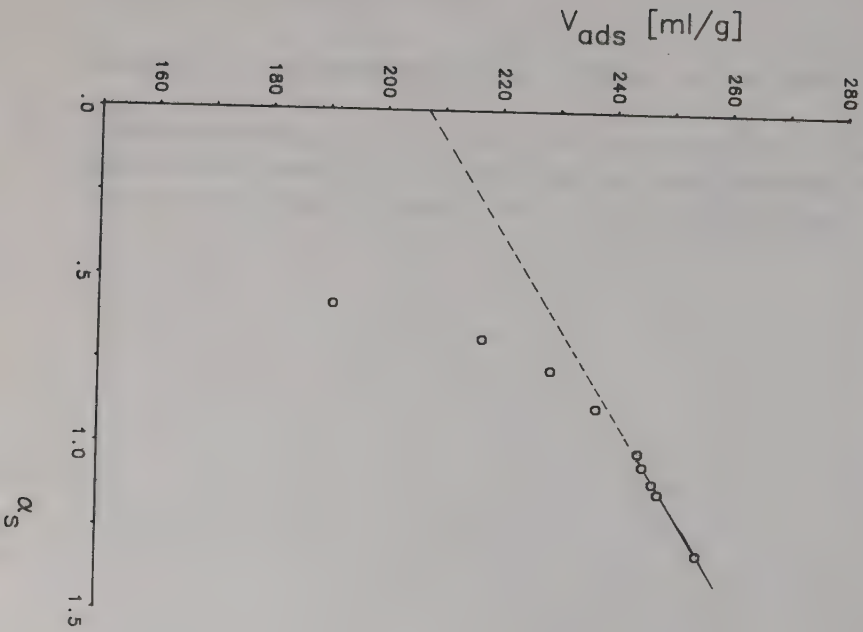
 α_s - Plot von A-O₂-400/Pd 400:

Abb.3.40

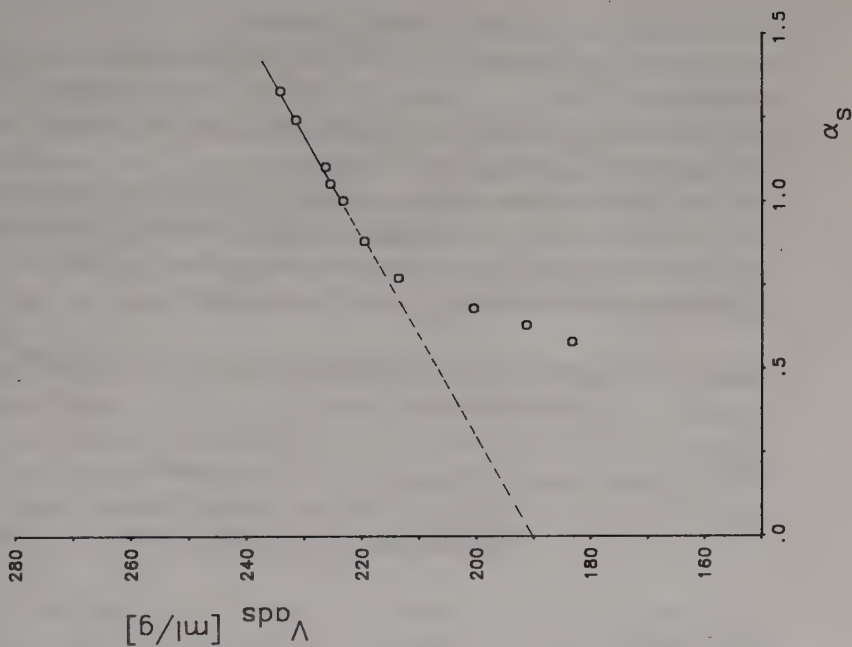
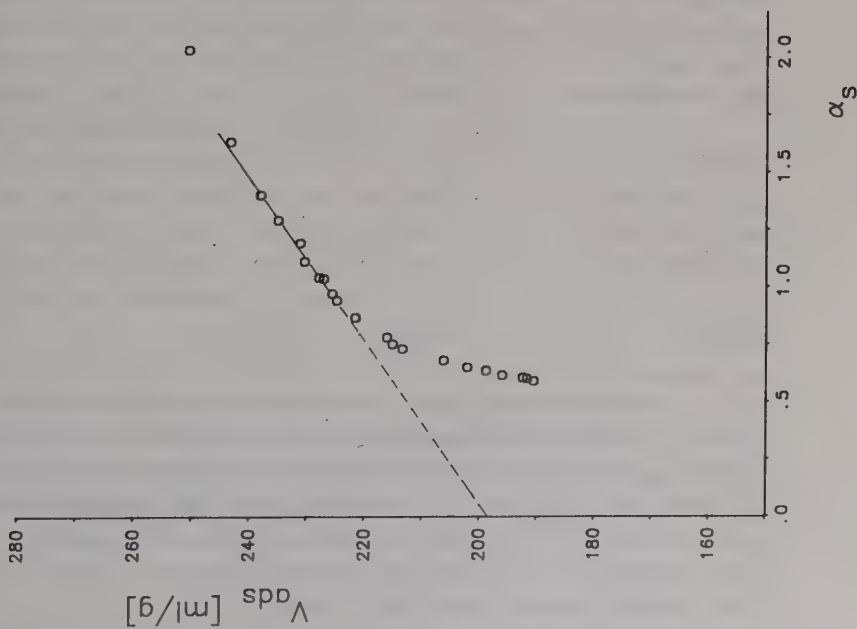
 α_s - Plot von A-300/Pd 400:

Abb.3.39

 α_s - Plot von A-300:

Es zeigen sich folgende Auffälligkeiten:

Während für die Präparate A-300 und A-O₂-400 die Kurve erwartungsgemäß bei $\alpha_s = 1$ ($p/p_o = 0.4$) im linearen Bereich liegt, ist dies bei den A-NH₃-900- Präparaten erst bei einem α_s deutlich über 1 ($p/p_o > 0.4$) der Fall.

Aus der rechnerischen Extrapolation des linearen Bereichs auf die Ordinate ergibt sich das Mikroporen-Volumen (Tabelle 3.11), aus der Steigung mit Hilfe der Referenzdaten aus Ref. [245] die äußere Oberfläche (S_{Ext}) des Katalysators.

Tabelle 3.11: Änderung der Mikroporenvolumina durch die Metallbelegung:

Probe	V _{Mikro} [cm ³ /g Kat.]	Änderung, bez. auf 1 g C [cm ³ /g C]	S _{Ext} [m ² /g Kat]
A-NH ₃ -900/Pd 400	0.38		100
		0.034	
A-NH ₃ -900	0.43		76
A-O ₂ -400/Pd 400	0.31		97
		0.008	
A-O ₂ -400	0.33		101
A-300/Pd 400	0.29		88
		(0.008)	
A-300	0.31		76

Das Mikroporenvolumen nimmt durch die Ammoniakbehandlung deutlich zu, Sauerstoffbehandlung führt zu geringeren Effekten. Es zeigt sich auch, daß die Änderung des Mikroporenvolumens durch Belegung des mit Ammoniak behandelten Trägers besonders stark ist (die Werte für A-300 sind allerdings nicht exakt vergleichbar, da es sich, wie bereits erwähnt, um zwei unterschiedliche Herstellerchargen handelt).

Mesoporen-Größenverteilung:

Die Mesoporenberechnung erfolgte aus dem Desorptionszweig der Isothermen. Da sich die wesentlichen Änderungen im Bereich kleiner Mesoporen (p/p_0 0.35 bis 0.6) zeigten, wurde hauptsächlich in diesem Bereich gemessen.

In den Abbildungen 3.41 bis 3.43 sind die Mesoporenverteilungen der belegten Träger mit denen des reinen Trägermaterials verglichen.

Dabei wurden die Änderungen des Mesoporenvolumens mit abnehmendem Radius ($\Delta V_p / \Delta r_p$) gegen den dazugehörigen mittleren Poren-Radius $\bar{r}_p$ (Mittelwert der zu zwei benachbarten Meßpunkten der Desorptionsisotherme gehörenden Mesoporen-Radien) aufgetragen. Diese Darstellung ist als Häufigkeitsverteilung von Poren einer bestimmten Größe anzusehen.

Bei A-300 zeigt sich wegen der bereits erwähnten Gründe eine leichte Verschiebung der Porenstruktur; es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß die Belegung mit Palladium nur zu einer leichten Abnahme des Porenvolumens allgemein führte, bei der kein Porengrößen-Bereich speziell verringert wurde. Man kann annehmen, daß der speziell für die Belegung verwendete Ausgangskohlenstoff qualitativ die gleiche Porenstruktur wie der belegte Träger aufweist, da durch die Imprägnierung und Wasserstoffreduktion bei 400° C wohl kaum neue Mesoporen entstehen dürften (Andererseits zeigten die Areametermessungen bei den mit 100 µmol Metall belegten Proben (Anthralur) immer eine leichte Zunahme der Oberfläche, vgl. Tab. 3.6).

Bei dem mit Ammoniak behandelten Träger zeigt sich jedoch ein gänzlich anderes Bild: Durch die Ammoniakbehandlung war eine beträchtliche Anzahl kleiner Mesoporen mit einem Maximum um 17.5 Å (Radius) entstanden; die Poren dieser Größe verschwanden jedoch zu 80 % durch die Belegung mit Palladium, wohingegen sich bei etwas größeren Radien (um 18.5 Å) so gut wie keine Unterschiede ergaben!

Abb.3.41

Vergleich der Mesoporen-Größenverteilungen
von Pd-belegtem und unbelegtem A-NH₃-900

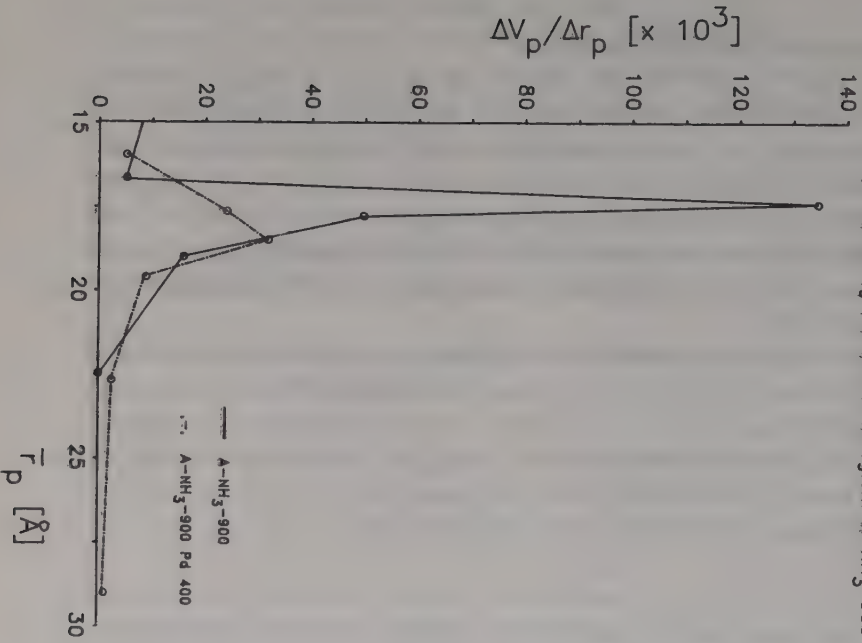


Abb.3.42

Vergleich der Mesoporen-Größenverteilungen
von Pd-belegtem und unbelegtem A-O₂-400

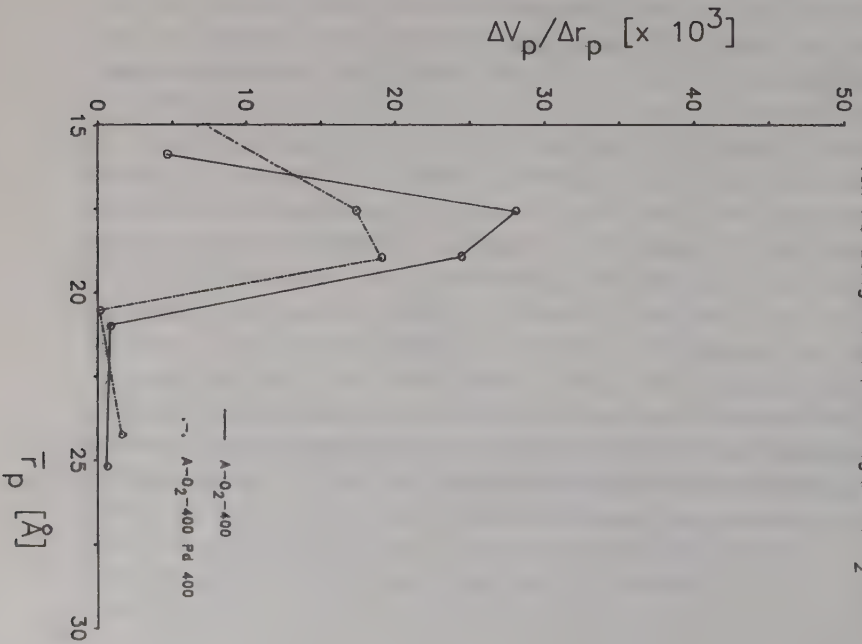


Abb. 3.44

Differenz der Mesoporen-Größenverteilung
von Pd-belegtem und unbelegtem A-NH₃-900

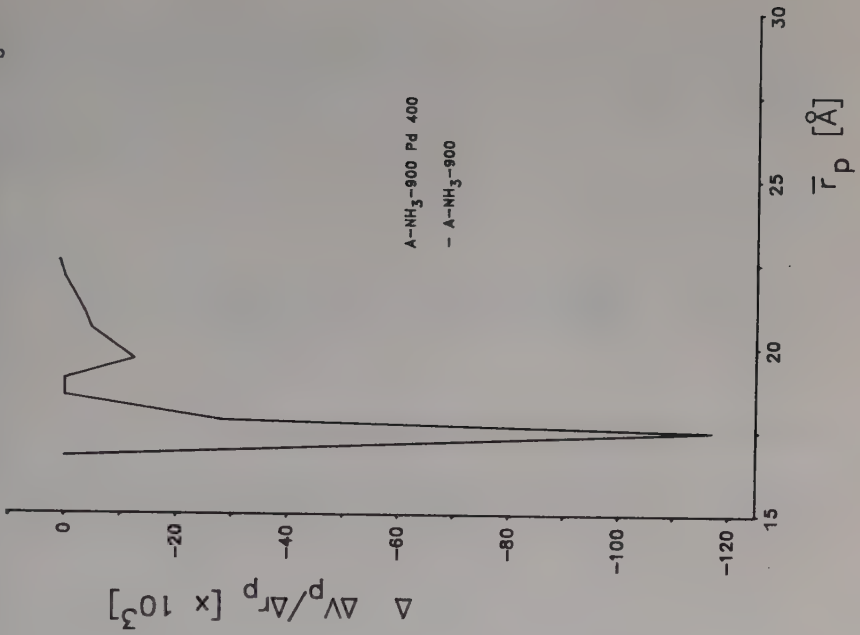
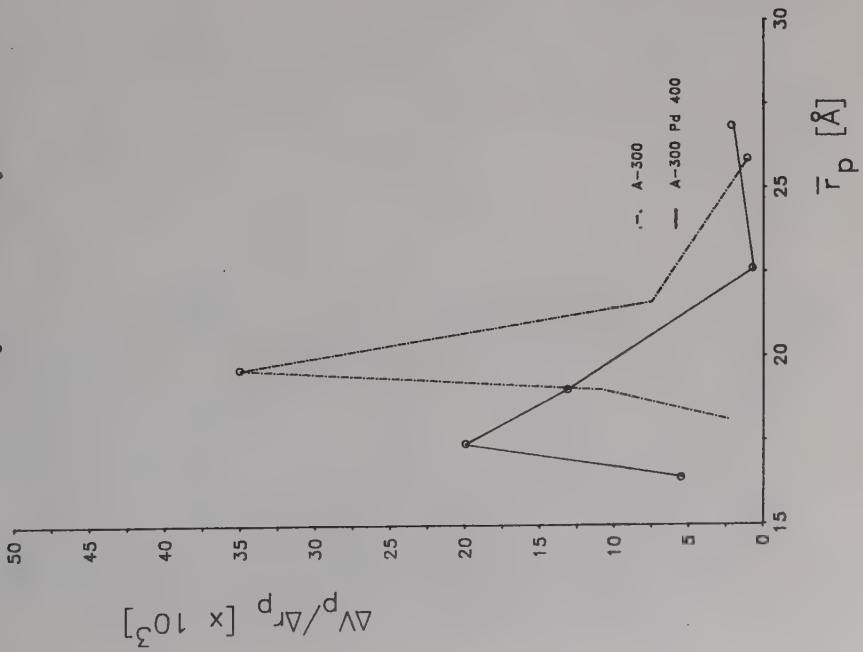


Abb. 3.43

Vergleich der Mesoporen-Größenverteilungen
von Pd-belegtem und unbelegtem A-300



Bei dem mit Sauerstoff behandelten Träger zeigte sich ein ähnliches Bild wie beim unbehandelten Träger: das Maximum in der Porenhäufigkeit lag (extrapoliert, siehe Abbildung) bei etwas größeren Radien als bei der Ammoniakbehandlung; die Poren bei 17.5 Å waren in wesentlich geringerem Umfang vorhanden, die Metallbelegung führte zu einer unspezifischen Verringerung der vorhandenen Poren.

In Tabelle 3.12 sind die aus der Mesoporenanalyse ermittelten Porenvolumina sowie die spezifischen Poren-Oberflächen angegeben.

Tabelle 3.12: Volumina und Oberflächen der Mesoporen:

Probe	V_{Meso}	Porenoberfläche
	[cm ³ /g Kat.]	[m ² /g Kat.]
A-NH ₃ -900/Pd 400	0.107	101
A-NH ₃ -900	0.123	118
A-O ₂ -400/Pd 400	0.095	71
A-O ₂ -400	0.106	92
A-300/Pd 400	0.081	71
A-300	0.087	70

Vergleicht man nun die durch die Metallbelegungen bedingten Abnahmen der Mikro- und Mesoporenvolumina mit dem Volumen der aufgetragenen Metallmenge Palladium (400 µmol Pd entsprechen ca. 0.0035 cm³), so zeigt sich bei dem mit Ammoniak behandeltem Material, daß die Verringerung der Porenmenge nicht allein auf die Füllung der verschwundenen Poren zurückzuführen ist; offensichtlich versperren auch einige Metallpartikel lediglich die Poreneingänge. Mit diesen Beobachtungen könnte man auch die an sich unverständliche Erhöhung der Dispersion mit zunehmender Belegungsmenge bei den mit Ammoniak behandelten

Anthralur-Katalysatoren erklären: mit zunehmender Belegung wird der Anteil von Metallpartikeln, die "außen" auf Porenöffnungen sitzen, immer größer; diese Partikel stellen nun für die Chemisorption reaktiver Gase eine größere Oberfläche zur Verfügung (Abb. 3.45).

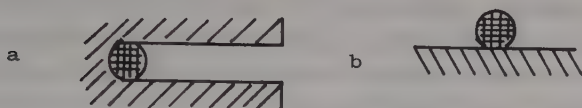


Abb. 3.45: a: Metallteilchen in einer Pore, b: Metallteilchen auf der äußeren Oberfläche

Ebenso könnte man die praktisch identischen gemessenen Dispersionen bei der 100 μmol -Belegungsmenge erklären:

Möglicherweise sind auch hier die Teilchen auf dem mit Ammoniak behandelten Träger kleiner, jedoch sitzen diese zu einem größeren Anteil in den neu gebildeten Mikro- und Mesoporen und sind dadurch im Vergleich zu den Teilchen auf dem unbehandelten Träger der Chemisorption schlechter zugänglich (und stellen einen geringeren Anteil ihrer Oberfläche für die Chemisorption zur Verfügung) (Abb. 3.45).

Bei den Werten für das Mesoporenvolumen muß allerdings folgende Kritik angebracht werden:

Durch Messung eines Isothermenpunktes bei relativen Drücken größer als 0.96 (idealerweise 0.99) wird das Porenvolumen der Poren bis 500 $\text{\AA}$ Radius erfaßt. Zum einen liegen nun Poren über 250 $\text{\AA}$ Radius im Makroporen-Bereich, dessen obere Grenze nicht definiert werden kann, zum anderen bedeutet eine sehr geringe Änderung des relativen Drucks in Bereichen über 0.95 eine drastische Änderung der erfaßten Poren-Radien. Da sich der gemessene Sättigungsdampfdruck des Stickstoffes durch Änderung der Temperatur des als Kühlmittel verwendeten flüssigen Stickstoffs ja langsam verändert und der externe Luftdruck sowie die Umgebungstemperatur (auch innerhalb der Registrierzeit

eines einzigen Meßpunktes) schwanken, kann es bei der Messung verschiedener Proben bei einem gewählten Partialdruckverhältnis zu kleinen Variationen des realen relativen Drucks kommen. Das hat zwar für die Messung der Isotherme keine Bedeutung (da mehrere Punkte auf der gesamten Isotherme gemessen werden und deshalb kein bestimmter numerischer p/p_0 -Wert eingestellt werden muß), bei Messungen in den hohen Druckbereichen bewirken Meßpunkte, die nicht bei exakt gleichem Real-Partialdruck gemessen werden, eine starke Variation des gemessenen Porenvolumens. Diese Schwankungen wären tolerierbar, wenn die Isothermen im hohen Druckbereich über 0.95 ein einigermaßen lineares Verhalten zeigen würden; bei den unvorbehandelten Aktivkohlen ist dies in gewissen Grenzen auch der Fall; wenn diese Aktivkohlen jedoch Behandlungen unterworfen werden, die die Porenstruktur beeinflussen, stellt man bisweilen im hohen Druckbereich (>0.96) einen steilen Anstieg der Stickstoffadsorption fest [243]. Dieser Anstieg ist für eine bestimmte Behandlungsmethode bisher jedoch nicht vorhersagbar. Aus diesen Gründen wird deutlich, daß eine Bestimmung des Gesamtporenvolumens an derartigen Präparaten auf Grund minimaler Schwankungen des relativen Druckes zu beträchtlichen Fehleinschätzungen führen kann.

Auch bei den hier untersuchten Proben konnte bei der Messung des Adsorptionspunktes bei hohem relativen Druck besonders bei dem mit NH_3 behandelten Kohlenstoff ein solcher Anstieg festgestellt werden.

Bei der Bestimmung der Poren-Gesamtoberfläche fallen diese Schwankungen natürlich kaum ins Gewicht, da die eben besprochenen Effekte ja durch Makroporen mit einem kleinen Oberflächen/Volumenverhältnis hervorgerufen werden. Die Werte für die Poren-Gesamtoberflächen sind also insgesamt viel verlässlicher.

3.17 Photoemissionsstudien an ausgewählten Anthralurkatalysatoren

Diese Untersuchungen wurden an zwei Gruppen von Katalysatoren durchgeführt.

Eine Meßreihe beschäftigte sich vor allem mit den Stickstoffspezies auf verschieden vorbehandelten reinen Kohlenstoffkatalysatoren; diese Messungen wurden an einem XPS-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer in Vaterstetten bei München durchgeführt. Hauptzweck dieser Untersuchungen war die Korrelation der gemessenen Stickstoffspezies mit den beobachteten katalytischen Aktivitäten bei der Oxidation von schwefliger Säure (siehe Kap. 4.1).

Die anderen Untersuchungen erfolgten an mit Palladium belegten Anthralur-Katalysatoren; hier wurden neben XPS-Messungen auch UPS-Valenzbandspektren (He I, He II) aufgenommen. Diese Messungen wurden bei der Fa. Hoffmann-La Roche in Basel an einem XPS/UPS-Spektrometer der Fa. Leybold durchgeführt. Grund dieser Messungen waren die enormen Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren bei der Ethan-Hydrogenolyse (siehe Kap. 4.6).

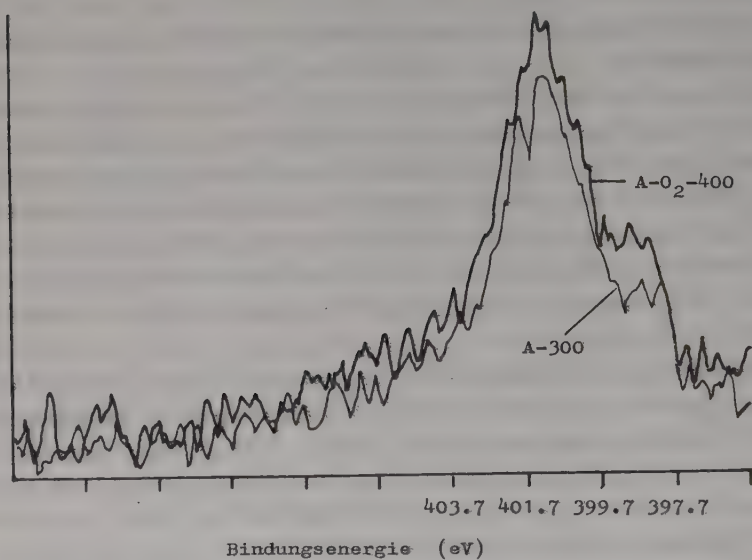
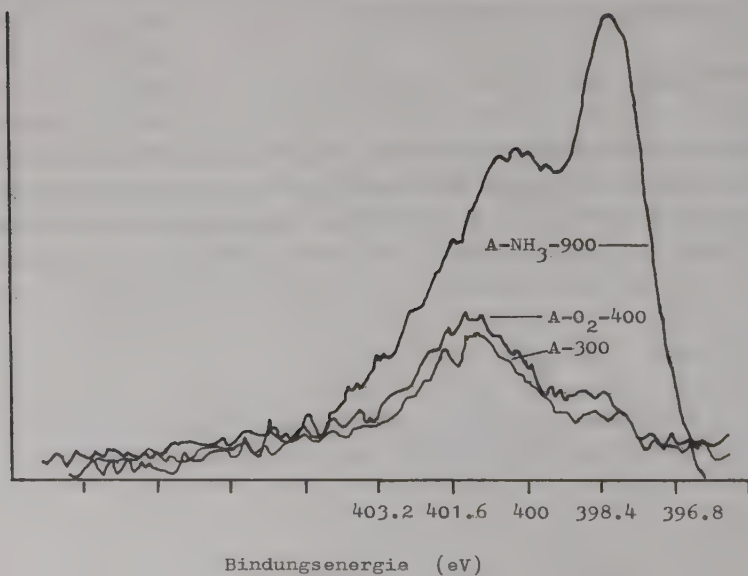
3.17.1 XPS-Untersuchungen unterschiedlich vorbehandelter Anthralurkatalysatoren:

Experimentelles:

Die Anregung erfolgte mit Mg K α -Strahlung (1253.6 eV). Die Kohlenstoffpräparate wurden in Indiumfolie eingepresst und in einem Winkel von 15° zum Analysator gemessen, um den Indium-Untergrund zu unterdrücken. Der übliche Meßdruck betrug etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Pa (Ti-Verdampferpumpe). Analysatortyp: CHA.

Ergebnisse:

Die C_{1s}-Spektren lieferten alle eine Bindungsenergie von 284.5 bis 284.6 eV (geeicht gegen Goldfolie), was mit den Litera-

Abb. 3.46: N 1s - Spektren von A-300 und A-O₂-400Abb. 3.47: N 1s - Spektren von A-NH₃-900/HV 150, A-300 und A-O₂-400

turangaben gut übereinstimmt.

Die Stickstoffspektren der Kohlenstoffe bestätigten zum Teil frühere Messungen, ergaben jedoch auch einige zusätzliche Aspekte.

In Abb. 3.46 sind die N_{1s} -Spektren des Ausgangsmaterials A-300 und einer mit Sauerstoff behandelten Probe (A-O₂-400) dargestellt. Das Ausgangsmaterial besitzt eine N-Spezies mit einer Bindungsenergie um etwa 401 eV sowie eine kleine zusätzliche Struktur bei etwa 398 bis 399 eV. Das Spektrum des mit Sauerstoff behandelten Kohlenstoffs zeigt genau die gleiche Struktur, jedoch mit geringfügig intensiveren Peaks; dies ist angesichts des naßchemisch bestimmten niedrigeren Wertes für den Gesamt-Stickstoffgehalt erstaunlich, es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die XPS-Messung nur die Spezies nahe der Oberfläche erfaßt und die Porosität der Präparate auf die quantitative Auswertung einen Einfluß hat.

Durch NH₃-Behandlung erhöht sich der Stickstoffgehalt stark (Abb. 3.47), wobei die Zunahme auf der niederenergetischen Seite stärker ausfällt. Die starke Zunahme des niederenergetischen Peaks wurde in früheren Arbeiten [21, 81, 83, 84, 86] mit der durch Ammoniakbehandlung hervorgerufenen starken Erhöhung der katalytischen Aktivität bei Oxidationsreaktionen in Zusammenhang gebracht. Die Untersuchung der mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen nachbehandelten Proben zeigte jedoch ein erstaunliches Ergebnis (Abb. 3.48):

Durch Wasserstoff-Behandlung bei 700°C wurde der niederenergetische Peak bereits stark abgebaut, der höherenergetische hingegen kaum. Die H₂-Nachbehandlung bei 900°C zeigte dann bei beiden Strukturen drastische Wirkung, jedoch betrug gegenüber dem nicht nachbehandelten A-NH₃-900 der Abbau der Spezies mit höherer Bindungsenergie nur etwa 50 %, während die niederenergetische Struktur um etwa 80 % gemindert wurde. Ganz offensichtlich besitzen die Stickstoffspezies bei niedriger Bindungsenergie geringere Stabilität gegenüber Wasserstoff. Im übrigen verschoben sich die Intensitätsmaxima des höherenergetischen Peaks mit zunehmendem Abbau zu etwas höherer Bindungsenergie (400.5 zu 401 eV).

Abb. 3.48: N 1s - Spektren von A-NH₃-900/HV 150, A-NH₃-900/H₂ 700 und A-NH₃-900/H₂ 900

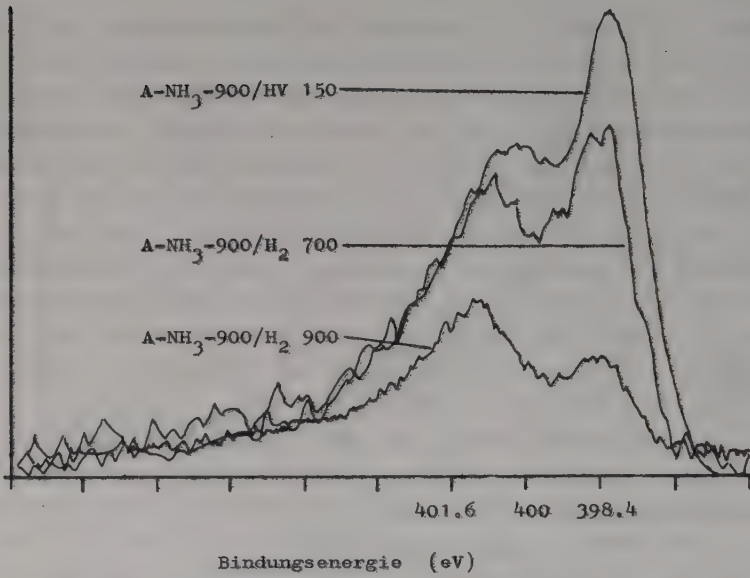
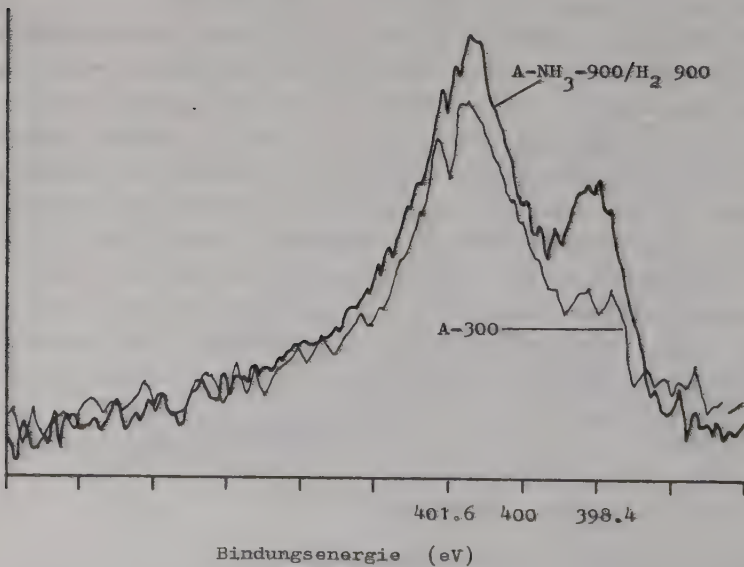


Abb. 3.49: N 1s - Spektren von A-NH₃-900/H₂ 900 und A-300



Ein Vergleich des relativ stickstoffarmen A-NH₃-900/H₂ 900 mit dem Ausgangsmaterial A-300 (Abb. 3.49) zeigt nur relativ geringe Unterschiede, die allerdings beim niederenergetischen Peak etwas stärker ausgeprägt sind (Dieses Ergebnis ist bei Betrachtung der drastischen Aktivitätsunterschiede beider Katalysatoren bei der H₂SO₃-Oxidation umso erstaunlicher (siehe Kap. 4.1)).

Bei der Betrachtung der N_{1s}-Profile fallen weiter folgende Merkmale auf:

- Der höherenergetische Peak ist wesentlich breiter als der niederenergetische, was auf mehrere Spezies hindeutet.
- Das Peakprofil zeigt auf der Hochenergie-Seite weitere Strukturen.

Daraus ist zum einen zu vermuten, daß sich das Peakprofil aus mehr als zwei N-Spezies zusammensetzt. Darauf deutet auch die "Verschiebung" des höherenergetischen Peakmaximums durch die NH₃-Behandlung hin, was eine zusätzliche Stickstoffspezies im Bereich zwischen den beiden ausgeprägten Maxima vermuten läßt. Die Struktur auf der Hochenergie-Flanke stellt möglicherweise eine Satellitenstruktur dar, die zum Teil auf Plasmonanregung beruhen könnte. Dies würde auf eine Inkorporierung der höherenergetischen N-Spezies ins Kohlenstoffgitter hindeuten. Allerdings sind auch weitere Stickstoffspezies nicht auszuschließen. Eine endgültige Klärung setzt jedoch auch die Kenntnis der XPS-Linienbreiten bei definierten Modellverbindungen voraus.

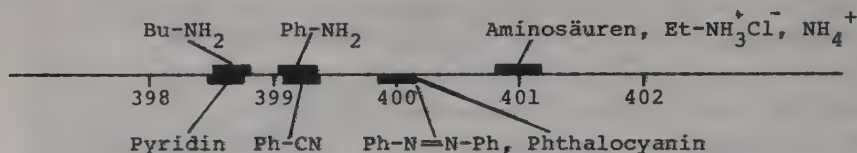
Tab. 3.13: Verteilung der Elemente auf der Oberfläche [At.-%]:

Probe	C	O	N	Gesamt-N-Gehalt [mmol/g]
		[At.-%]		
A-300	92.69	6.60	0.71	0.71
A-O ₂ -400	91.40	7.90	0.77	0.58
A-NH ₃ -900/HV 150	93.84	2.70	3.46	2.23
A-NH ₃ -900/H ₂ 700	94.75	2.54	2.70	1.61
A-NH ₃ -900/H ₂ 900	95.12	3.81	1.07	0.93

Zu diesen Werten ist zu bemerken, daß sie nur zu Vergleichen untereinander verwendet werden können, da die Absolutwerte stark von apparativen Gegebenheiten (Meßart, Kontamination, UHV-Bedingungen und unterschiedliche Transmissionsfunktionen der Analysatoren verschiedener Geräte) abhängen.

Interpretation der Ergebnisse:

Zum Vergleich seien hier zunächst die Bindungsenergien einiger organischer Stickstoffverbindungen aufgeführt, die inzwischen allgemein anerkannt werden [247]:



Nach diesen Werten könnte der niederenergetische Peak im Bereich 398 bis 399 eV sowohl primären Aminen als auch pyridinartigen Gruppen zugeordnet werden, der Bereich zwischen beiden Peak-Maxima könnte nitrilartigen Spezies entsprechen. Der breite Peak bei höherer Bindungsenergie hingegen ist aus den vorhandenen Referenzdaten schwer zu interpretieren. Zur weiteren Diskussion sollen nun die Ergebnisse der TPD-Messungen mit betrachtet werden; hierbei wurden als N-haltige Spezies bei NH₃-behandelten Kohlenstoffen NH₃, HCN und elementarer Stickstoff desorbiert. Die am wenigsten stabilen Spezies waren die NH₃-liefernden Gruppen, erst bei hohen Temperaturen wurden HCN und N₂ abgespalten.

Im XPS-Spektrum der bei 700°C mit Wasserstoff nachbehandelten Probe zeigte sich bereits eine deutliche Abnahme des niederenergetischen Peaks, während im Bereich 399 bis 402 eV nur geringfügige Änderungen auftraten; bei 900°C Nachbehandlungstemperatur hingegen nimmt auch in diesem Bereich die Intensität stark ab. Bei den TPD-Messungen begann die Desorption von HCN und N₂ merklich erst ab Temperaturen von 700°C.

Die nicht mit NH_3 behandelten Kohlenstoffe weisen hauptsächlich einen relativ schmalen Peak mit maximaler Intensität bei 401 eV auf; als einzige Stickstoffverbindung wird elementarer Stickstoff desorbiert.

Es sei hier jedoch erwähnt, daß Tereczki [21] die Bindungsenergien auf Grund eigener Messungen an Vergleichssubstanzen anders zuordnete: Er faßte die höherenergetischen Spezies als amin- und/oder amidartige Gruppen auf, die niederenergetischen Spezies als pyridinartig gebundenen Stickstoff.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge wird folgende Interpretation der Stickstoffstruktur gegeben:

- der Peak niedriger Bindungsenergie kann zu einem beträchtlichen Anteil primären Aminogruppen zugeordnet werden, die die geringste Stabilität der vorhandenen Stickstoff-Spezies besitzen. Eine Identifizierung pyridinartiger Spezies fällt schwer, da die Bindungsenergien denen der primären Amine praktisch gleichen. Das Auftreten beider Spezies ist jedoch wahrscheinlich, da der bei 900°C mit Wasserstoff nachbehandelte A- NH_3 -900/ H_2 900 gegenüber dem Ausgangskohlenstoff A 300 immer noch einen deutlich größeren niederenergetischen Peak aufweist, im TPD-Spektrum jedoch keinerlei NH_3 mehr desorbierte. Ganz sicher jedoch stellen pyridinartige Spezies nur einen kleinen Teil des Gesamtstickstoffs dar.
- Die Stickstoffspezies höherer Bindungsenergie dürften für die HCN- und N_2 -Desorptionen verantwortlich sein; Nitrilgruppen zeigen Bindungsenergien im Bereich von 399 eV. Hier findet man durch NH_3 -Behandlung ebenfalls starke Intensitätszunahmen im XPS-Spektrum; die Existenz von aussenständigen Cyanogruppen erscheint sehr wahrscheinlich. Die Spezies mit der höchsten Bindungsenergie (Maximum bei 401 eV) liefern wahrscheinlich bei ihrer Zersetzung elementaren Stickstoff; aufgrund der bereits besprochenen Asymmetrie auf der Hochenergieflanke könnte es sich hierbei um substitutionell an den Peripherien der Kohlenstoffschichten gebundene Stickstoffspezies handeln.

Die frühere Annahme [21], es handle sich bei den Spezies mit niedriger Bindungsenergie vor allem um substitutionell gebundenen Stickstoff, erscheint aufgrund der geringen thermischen

Stabilität und der inzwischen allgemein akzeptierten Standard-
daten für die Bindungsenergien sehr fraglich.

Ein weiteres Indiz für die hier vorgenommene Zuordnung geben
die N_{1s} -Differenzspektren der nachfolgenden zweiten Untersu-
chung.

3.17.2 XPS- und UPS-Messungen an mit Pd belegten Anthralur- Katalysatoren mit und ohne NH_3 -Vorbehandlung:

Experimentelles:

Die XPS-Anregung erfolgte hier mit $Al\ K\alpha$ -Strahlung (1486.6 eV); die Proben wurden im losen Zustand auf Edelstahlträgern im Winkel von 90° zum Analysator gemessen. Das Meßvakuum betrug üblicherweise etwa 2 bis $5 \cdot 10^{-8}$ Pa. Analysatortyp: CHA.

UPS-Spektren: He I: 21.2 eV, He II: 40.8 eV.

Gemessen wurden zwei mit $400\ \mu\text{mol}$ Palladium belegte Anthralur-
katalysatoren sowie ein mit NH_3 bei 900°C behandelter reiner
Träger. Die Proben wurden speziell für diese Messungen herge-
stellt und zum Transport unmittelbar nach der Herstellung bei
Raumtemperatur auf etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Pa entgast.

Ergebnisse:

Tab. 3.14: Elementanteil der Oberfläche [in At.-%]
(Bei Raumtemperatur und bei 500°C gemessen):

	A-300/Pd 400		A- NH_3 -900/Pd 400		A- NH_3 -900
	RT	500°C	RT	500°C	RT
C	79.9	77.8	73.4	70.0	72.2
N	3.6	5.4	12.9	14.6	16.7
O	16.0	15.4	12.8	14.5	11.0
Pd	1.1	1.4	0.9	0.9	----

Abb. 3.50: Pd 3d - Spektren von A-300/Pd 400 und
A-NH₃-900/Pd 400

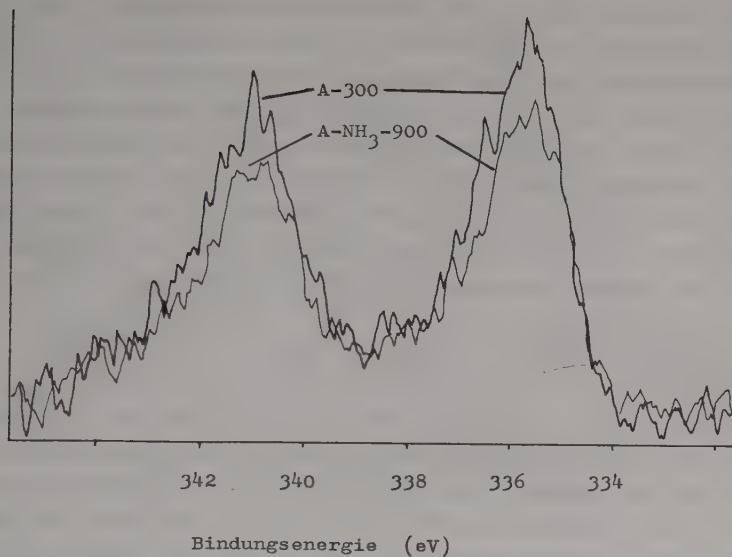
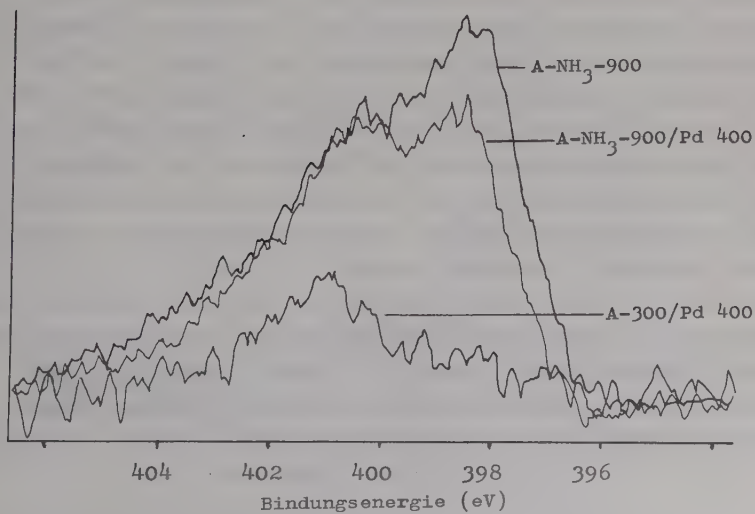


Abb. 3.51: N 1s - Spektren von A-NH₃-900; A-NH₃-900/Pd 400
und A-300/Pd 400



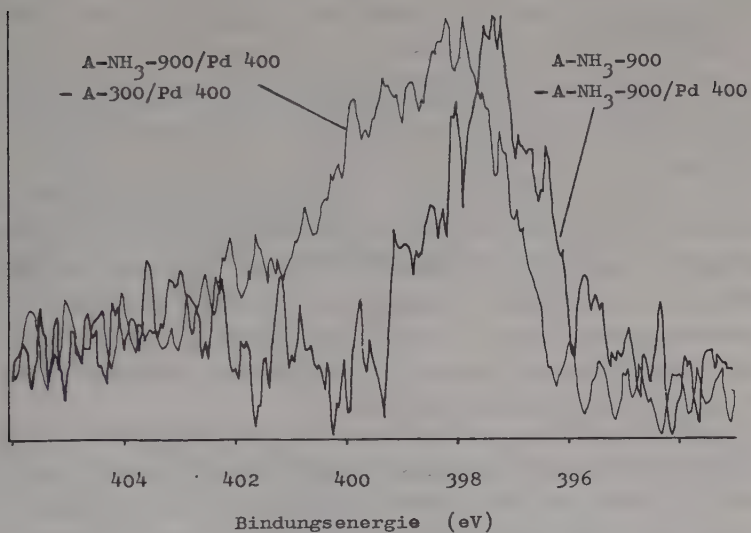
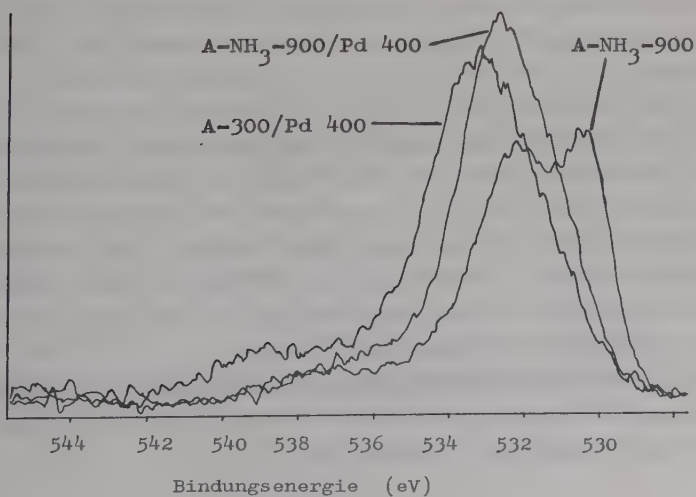
Wie im Vergleich mit den Werten der ersten Messreihe (Tab. 3.13) zu erkennen ist, sind die hier gemessenen Werte für die Fremdelemente in der Kohlenstoffoberfläche um etwa das fünffache höher. Eine definitive Ursache für diese Beobachtungen konnte nicht gefunden werden; sicher ist jedoch, daß es sich in keiner der beiden Meßreihen um grobe Auswertefehler handelt. Auch eine Kohlenstoffkontamination der Proben der ersten Meßreihe (etwa durch Verunreinigungen in der Meßkammer) konnte nicht bewiesen werden. Die Verhältnisse der Stickstoffgehalte von mit NH_3 behandelter und unbehandelter Probe sind jedoch bei beiden Meßreihen sehr ähnlich.

Pd 3d-Spektren (Abb.3.50):

Die Pd 3d Spektren der beiden Katalysatoren zeigen keinerlei Verschiebung untereinander. Generell sind die Intensitäten für derartige Belegungsmengen sehr schwach; wie aus obenstehender Tabelle ersichtlich, befanden sich in der Oberfläche nur 0.9 und 1.1 At.-% Palladium. Da bei dem mit NH_3 behandelten Träger trotz besserer Dispersion (siehe Kap. 3.14) die Intensität um etwa 20 % geringer war als beim unbehandelten, kann die bereits oben geäußerte Vermutung, daß ein beträchtlicher Teil der Metallmenge in den Poren des Trägers enthalten ist (und so für die XPS-Messung unzugänglich ist), weiter bekräftigt werden. Interessant sind hierbei die Hochtemperaturspektren, gemessen bei 500°C (ohne Abbildung); bei beiden Katalysatoren war keinerlei Verschiebung der Peakpositionen feststellbar. Dies deutet, zusammen mit den gemessenen Bindungsenergien, auf rein metallischen Charakter des Palladiums hin. Offensichtlich war die (durch Reduktion des Metallsalzes mit Wasserstoff) erzeugte Hydridschicht bereits durch das Entgasen bei Raumtemperatur (etwa 14 h) entfernt worden.

Es stellt sich die Frage, ob eine leichte elektronische Wechselwirkung zwischen Metall und Träger mit dieser Methode überhaupt zu messen ist; Prins et al. [248] konnten bei XPS-Messungen an Pt und Rh auf TiO_2 - und Al_2O_3 -Trägern keine Unterschiede in den Metall-Bindungsenergien sehen, auch wenn

Abb. 3.52: Differenzspektren aus Abb. 3.51

Abb. 3.53: O 1s - Spektren von $A-NH_3-900$, $A-NH_3-900/Pd\ 400$ und $A-300/Pd\ 400$ 

die TiO_2 -Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (250 und 550°C) reduziert wurden (SMSI-Effekt, vgl. z.b. Ref. [275]).

N 1s-Spektren:

Abb. 3.51 zeigt die N 1s-Spektren der drei Proben. Es ergibt sich das gleiche Bild wie bei den in 3.17.1 besprochenen Spektren:

Es zeigt sich im Vergleich zum unbehandelten Kohlenstoff die neue Spezies bei 398 bis 399 eV sowie eine beträchtliche Verstärkung der hochenergetischen Strukturen. Das Maximum des hochenergetischen Peaks ist gegenüber dem Ausgangskohlenstoff wiederum von 401 auf ca. 400.5 eV verschoben. Die Existenz mindestens einer weiteren Stickstoffspezies im Bereich 399 bis 400 eV wird damit erneut bewiesen.

Die Unterschiede zwischen den drei Stickstoffspektren werden in Abb. 3.52 nochmals besonders deutlich; es handelt sich hierbei um zwei digitale Differenzspektren. Die Differenz zwischen dem unbelegten und Pd-belegten mit NH_3 behandelten Kohlenstoff zeigt deutlich, daß die Belegung und Reduktion bei 400°C hauptsächlich die niederenergetische Seite des Stickstoff-Spektrums beeinflußt. Die Strukturen bei höherer Bindungsenergie hingegen bleiben nahezu völlig unverändert. Dies erhärtet weiter die Annahme, daß es sich beim größten Teil der Stickstoffspezies niedrigerer Bindungsenergie um nicht substitutionell gebundene N-Spezies handeln muß, die bei der Reduktion des Metallsalzes leicht entfernt werden.

Das zweite Differenzspektrum zeigt die Unterschiede zwischen den metallbelegten Katalysatoren; die Änderungen treten hier über den gesamten Bereich des Spektrums auf. Besonders aus dieser Darstellung, die ja bereits einen Teil der niederenergetischen Stickstoffspezies nicht mehr enthält, wird deutlich, daß die NH_3 -Behandlung der Kohlenstoffe auch zu einer starken Vermehrung der Stickstoffspezies mittlerer (399-400 eV) und höherer (400-402 eV) Bindungsenergie führt.

Zu den Hochtemperaturspektren ist zu bemerken, daß sich bei beiden Pd-Katalysatoren der N-Anteil der Oberfläche leicht vergrößerte (siehe auch Tabelle 3.14).

O 1s-Spektren:

Die quantitativen Unterschiede zwischen den Metall-belegten Proben sind nur gering; zwar dürfte das Ausgangsmaterial A-300 eine deutlich größere Menge an Oberflächenoxiden besessen haben, jedoch führt die zwölfstündige Behandlung mit Wasserstoff bei 400°C natürlich bereits zu einem starken Abbau der sauren Oberflächenoxide (siehe TPD-Spektren), so daß die Ergebnisse nicht weiter erstaunlich sind (Abb. 3.53).

Qualitativ sind die Spektren allerdings kaum zu interpretieren, da sich bei einer Zuordnung zu bestimmten Strukturen Widersprüche ergeben.

C 1s-Spektren:

Die C 1s-Peaks der beiden metallbelegten Proben zeigen praktisch gleiche Bindungsenergien (A-300: 284.9 eV, A-NH₃-900: 285.0 eV), verglichen mit den Werten der Messungen aus Kap. 3.17.1 ergaben sich jedoch leicht höhere Bindungsenergien. Der bei diesen Messungen ebenfalls untersuchte Träger A-NH₃-900 zeigte ebenfalls eine leichte Verschiebung (284.8 eV).

UPS-Valenzbandspektren:

Allgemeines:

Valenzbandspektren an Kohlenstoff wurden zumeist mit Hilfe von XPS erhalten [249.-251], obgleich für Valenzband-Spektren im allgemeinen zumeist die UPS-Technik verwendet wird. Da der Wirkungsquerschnitt (cross section) der XPS-Technik für Valenzelektronen extrem gering ist, sind derartige Spektren jedoch sehr zeitaufwendig. Eine umfangreiche Valenzband-Untersuchung mit Hilfe der Röntgen-Emissionsspektroskopie stammt von Wiech et al. [252]. Wegen der starken Anisotropie von gutgeordnetem Graphit weisen Graphit-Valenzbandspektren natürlich eine starke Richtungsabhängigkeit auf [251, 252].

Abb. 3.54: He I - Valenzbandspektrum von HOPG (Basisfläche)

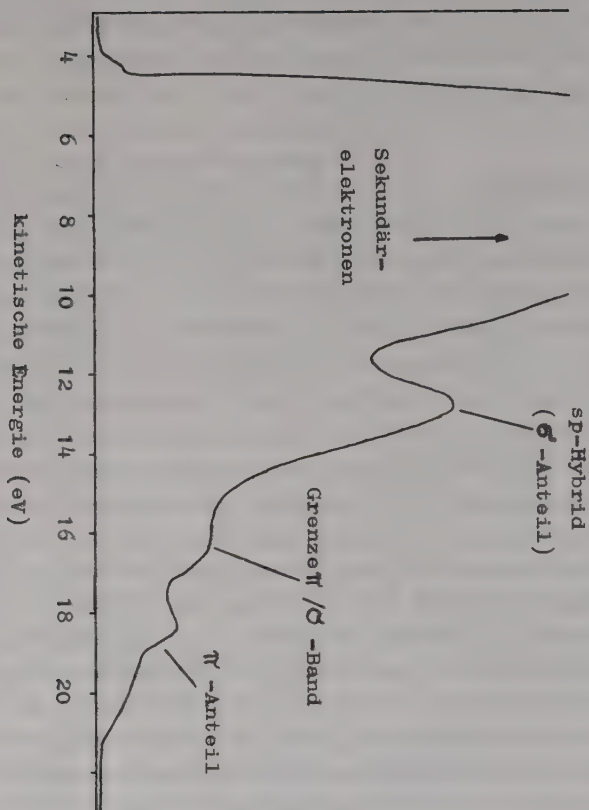


Abb. 3.55: He I - Valenzbandspektrum von A-300/Pd 400

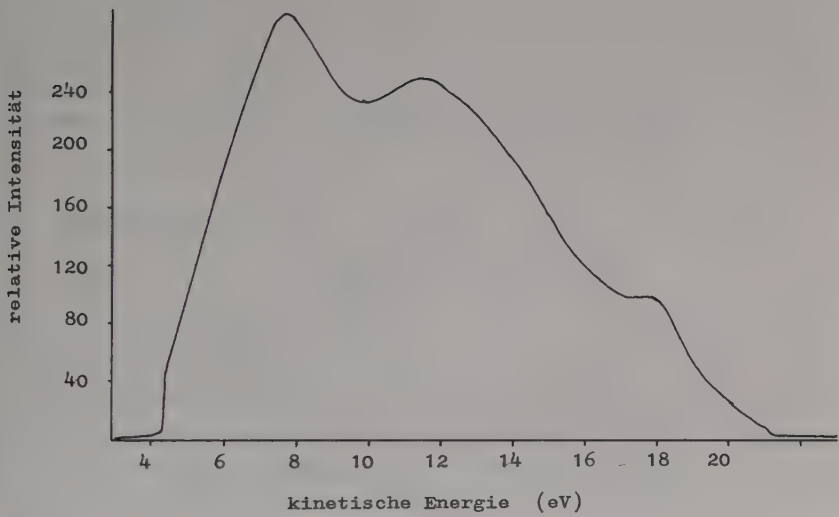
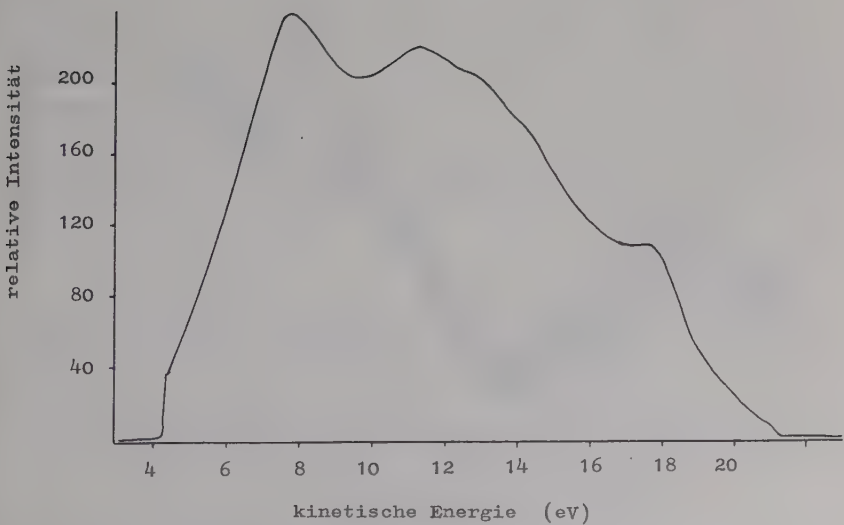
Abb. 3.56: He I - Valenzbandspektrum von A-NH₃-900/Pd 400

Abb. 3.57: He II - Valenzbandspektren von A-300/Pd 400 und A-NH₃-900/Pd 400

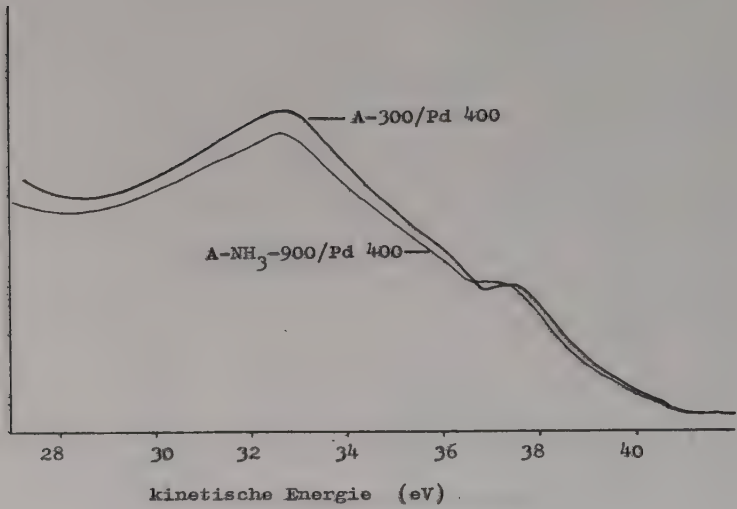
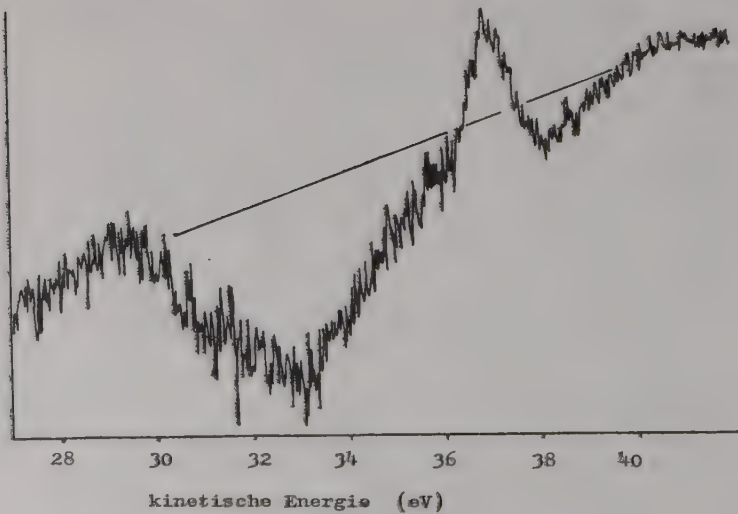


Abb. 3.58: Differenz der He II - Valenzbandspektren aus Abb. 3.57



Das typische Valenzbandspektrum eines idealen Graphits (Basisfläche) zeigt unterhalb des Fermi-niveaus zunächst die Struktur des (besonders intensitätsschwachen) π -Bandes mit Strukturen um 4 und 8 eV (Bindungsenergie) und dann mit Bindungsenergien zwischen 10 und 25 eV die σ -Bandstruktur. Die Intensität des σ -Bandes liegt aufgrund des günstigeren Wirkungsquerschnitts deutlich über der des π -Bandes, so daß der σ - π -Übergang relativ gut zu erkennen ist.

a) He I-Spektren (Anregungsenergie 21.2 eV):

Abb. 3.54 zeigt das Valenzbandspektrum eines idealen Graphits (HOPG) (Basisfläche).*

Die einzelnen Strukturen sind in der Abbildung erläutert. Der starke Intensitätsanstieg zwischen $E_{k1,2} = 5$ bis 10 eV stellt einen der Bandstruktur überlagerten Sekundärelektronenpeak dar, dessen Intensität von der kristallinen Ordnung des untersuchten Materials abhängt.

In Abb. 3.55 und 3.56 sind die Valenzbandspektren der beiden Pd-belegten Katalysatoren dargestellt. (Da die Spektren nicht übereinander gezeichnet werden konnten, sind auf der Ordinate relative Intensitätseinheiten zum Vergleich angegeben). Im Vergleich zum gut geordneten Graphit zeigen beide Spektren eine wesentlich schlechtere Strukturierung. Der π -Anteil ist offensichtlich zu etwas niedrigeren kinetischen Energien (höheren Bindungsenergien) verschoben. Der Übergangsbereich zwischen π - und σ -Band ist weit weniger deutlich zu erkennen und der sp-Hybridanteil des σ -Bandes erstreckt sich über einen breiteren Bereich. Der Sekundärelektronen-Peak verliert aufgrund der extremen Strukturstörungen erwartungsgemäß stark an Intensität.

*) für die Überlassung und Diskussion dieses Spektrums danke ich Herrn Dr. R.Schlögl

Der Vergleich beider Spektren untereinander ergibt folgende Punkte:

- die Sekundärelektronenstruktur besitzt beim mit NH_3 behandelten Träger eine noch niedrigere Intensität als beim unbehandelten; die Struktur wird durch die NH_3 -Behandlung also noch stärker gestört.
- Im Bereich des sp-Hybrid-Anteils im σ -Band weist der mit NH_3 behandelte Kohlenstoff eine deutliche Schulter bei etwa 13 eV (E_{kin}) auf; dies könnte ein Hinweis auf substitutionell gebundene Stickstoffatome sein.
- Im Bereich des π -Anteils ist die Intensität bei dem mit NH_3 behandelten Kohlenstoff etwas größer.

b) He II-Spektren (Anregungsenergie 40.8 eV):

Die He II-Spektren (Abb.3.57) zeigen besonders im Bereich des σ - π Übergangs leichte Unterschiede, die jedoch im Differenzspektrum (Abb. 3.58) deutlich sichtbar werden. Eine eindeutige Interpretation dieses Sachverhalts ist aus lediglich zwei Spektren jedoch kaum möglich.

Zusammenfassung:

Die elektronenspektroskopischen Untersuchung der mit Palladium belegten Kohlenstoffe ergab folgende Punkte:

- die NH_3 -Behandlung des Trägers führte zu keiner meßbaren elektronischen Beeinflussung des aufgebrachtten Metalls.
- die Reduktion des Metalls auf dem Träger bewirkt ausschließlich einen Abbau der Stickstoffspezies mit niederen Bindungsenergien, die auf Grund der oben dargelegten Überlegungen zumindest zum Teil als aminartige Gruppen interpretiert werden.
- die NH_3 -Behandlung führte zu leichten Unterschieden im Valenzband, die jedoch mangels Vergleichsmöglichkeiten schwierig zu interpretieren sind.

3.18 Raster-Elektronenmikroskopie an einigen mit Palladium belegten Anthralurkatalysatoren

Diese Aufnahmen wurden mit Elektronenenergien von 20 bis 35 keV erhalten. Qualitative Untersuchungen der Elementverteilungen auf den Proben wurden mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) durchgeführt.

Abbildungen I, II: A-NH₃-900/Pd 400:

In Abbildung I ist noch deutlich die Struktur des organischen Rohmaterials zu erkennen (Anthralur ist ein Torfaktivat): die vierstündige NH₃-Behandlung führt also noch nicht zu einer völligen Zerstörung der durch das Naturmaterial vorgegebenen Struktur. Typisch für diese Probe sind die porösen Strukturen in Abbildung II: Offensichtlich wird eine derartige Erosion der Oberfläche speziell durch die Ammoniakbehandlung hervorgerufen, da diese Strukturen weder beim Ausgangsmaterial noch bei der mit Sauerstoff vorbehandelten Probe festgestellt werden konnten. Metallpartikel konnten auf dieser Probe auch bei 100000facher Vergrößerung nicht festgestellt werden.

Abbildungen III, IV: A-O₂-400/Pd 400:

Die Abbildungen III und IV zeigen den mit Sauerstoff behandelten und mit 400 µmol Pd belegten Katalysator A-O₂-400/Pd 400: Nur bei dieser Probe tritt die schuppenartige Struktur auf, die in Abb. IV besonders deutlich wird: Die Sauerstoffbehandlung scheint den Kohlenstoff auf eine andere Art anzugreifen als die Ammoniakbehandlung, indem hier zuerst weniger geordnetes Material vergast wird und besser geordnete Bereiche erhalten bleiben.

Abbildungen V, VI, VII: A-300/Pd 400:

Die Abbildungen V bis VII zeigen den mit 400 µmol Pd belegten Ausgangskohlenstoff A-300: Nur bei dieser Probe waren Metallteilchen auf der Oberfläche zu sehen. Es muß bemerkt werden,

daß Teilchen des Typs in Abb. V nur etwa fünf Prozent des Materials ausmachen; es zeigt sich dadurch deutlich, daß das aufgebrachte Palladium relativ inhomogen auf dem Träger verteilt ist. Mit Hilfe der EDAX-Untersuchung konnten die hellen Partikel in den drei Aufnahmen als palladiumreiche Stellen identifiziert werden. Die Strukturen lassen auf zusammengelaufenes Material schließen, offensichtlich ist die Reduktionstemperatur (400°C) für das Erreichen einer guten Dispersion zu hoch (die bei 250°C reduzierten Eponitkatalysatoren wiesen deutlich bessere Dispersionen auf). Der Verdacht, bei diesen Partikeln handele es sich um zusammengelaufenes Gold (die Proben wurden zur Verhinderung der Aufladung mit sehr wenig Gold (ca. $50 \text{ \AA}$ Schichtdicke) durch Sputtern belegt), bestätigte sich durch die (qualitativen) EDAX-Messungen nicht. Natürlich sind diese Teilchen viel zu groß, um die Durchschnittsteilchen repräsentieren zu können; sowohl die Chemisorptionsmessungen als auch die XRD-Messungen deuten auf Teilchen hin, die durch diese Technik nicht mehr erfassbar wären. Dennoch scheint die Teilchengrößenverteilung, zumindest auf diesem Träger, eine beträchtliche Breite zu besitzen.

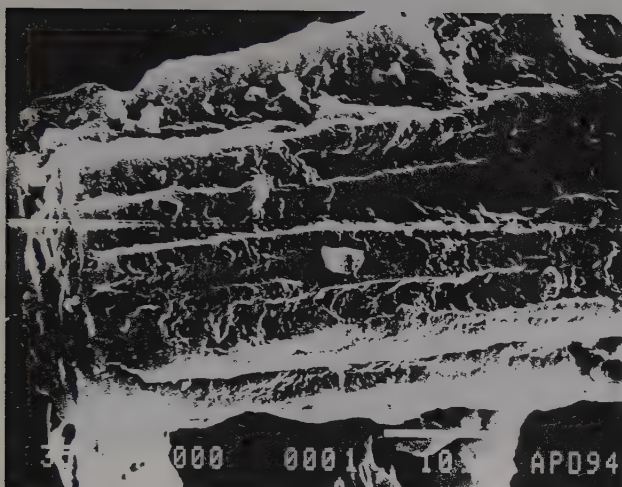


Bild I

10 μm



Bild II

1 μm



Bild III

10 μ m



Bild IV

1 μ m

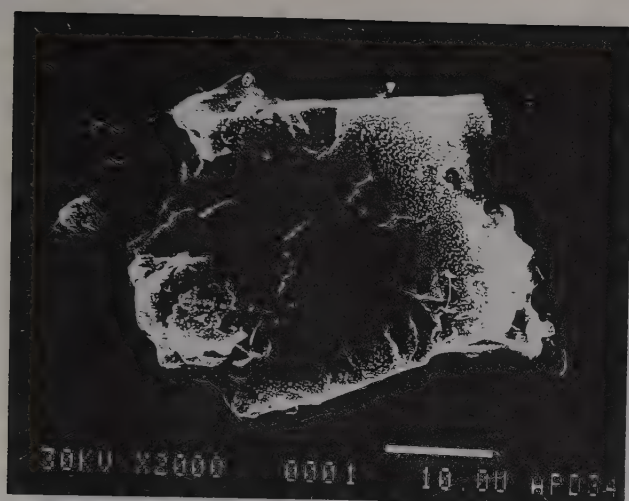


Bild V

10 μ m

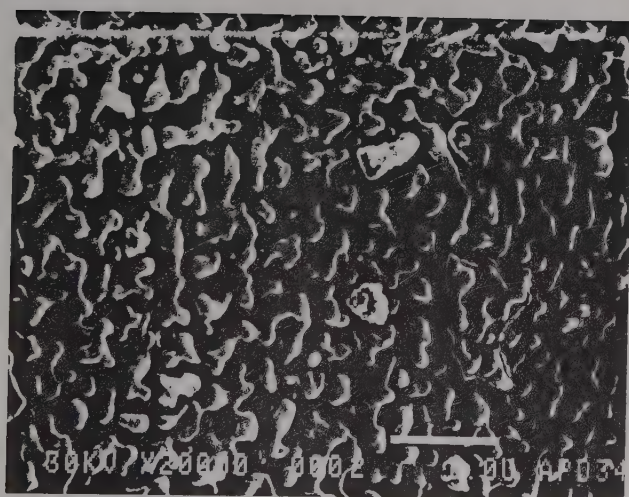


Bild VI

1 μ m

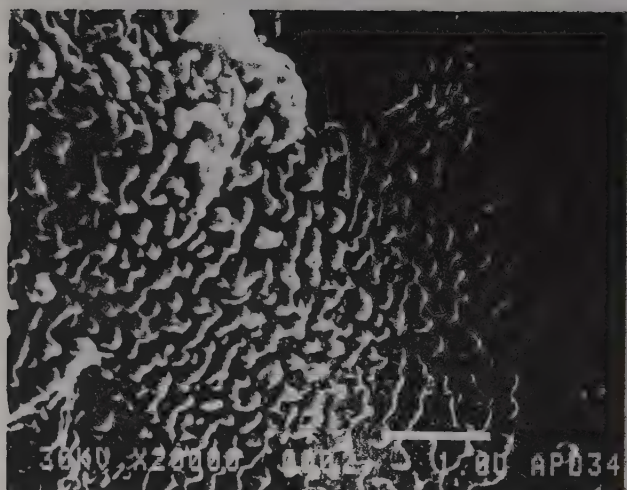


Bild VII

1 μ m

4 Katalytische Reaktionen

4.1 Die katalytische Oxidation von schwefliger Säure

4.1.1 Meßprinzip:

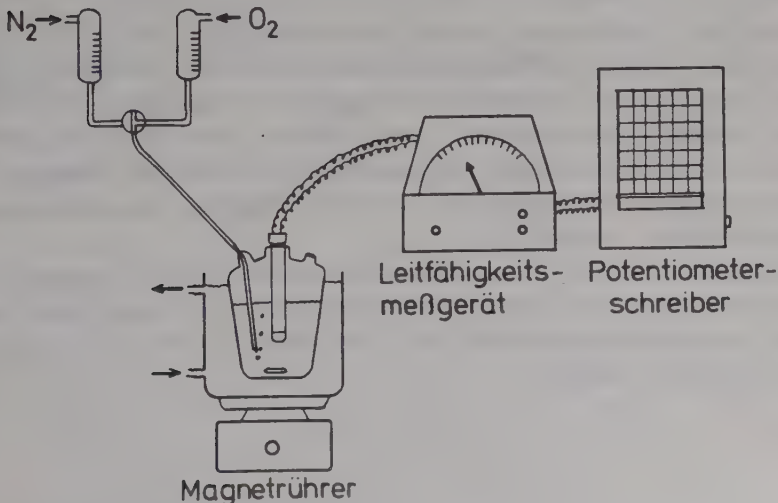
Die Reaktion wurde durch Messung der Leitfähigkeitsänderung einer wässrigen SO_2 -Lösung verfolgt.

In verdünnten wässrigen Lösungen liegt SO_2 in Wasser nahezu vollständig hydratisiert und in H^+ und HSO_3^- dissoziiert vor. Nach Oxidation des Hydrogensulfit-Anions zum Sulfat dissoziiert auch das zweite Proton ab: pro oxidiertes HSO_3^- -Ion wird also ein Proton freigesetzt. Wegen der hohen Äquivalentleitfähigkeit der Protonen kann die Leitfähigkeitszunahme der Lösung als Maß für die Oxidationsgeschwindigkeit verwendet werden.

4.1.2 Experimentelles:

Die von Boehm und Schanz [253] konzipierte Meßanordnung ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Abb. 4.1: Aufbau zur Messung der katalytischen SO_2 -Oxidation



Die Leitfähigkeit der Lösung wurde durch eine Pt-Schaufoelelektrode (Zellkonstante 1 cm) (Fa. WTW, Weilheim) und ein Konduktometer (Typ CDM 3, Fa. Radiometer, Kopenhagen) gemessen und mit einem Kompensationsschreiber registriert.

Beschreibung der Standard-Versuchsdurchführung:

In die Meßzelle wurden 250 ml destilliertes Wasser eingefüllt und unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff auf 20.0°C thermostatisiert. Daraufhin wurde SO₂ aus einer Stahlflasche bis zum Erreichen der gewünschten Leitfähigkeit eingeleitet. Die übliche Anfangsleitfähigkeit betrug jeweils 0.56 bis 0.57 mS; die zugehörige SO₂-Konzentration wurde zur Kontrolle von Zeit zu Zeit jodometrisch bestimmt; die Meßwerte stimmten mit früheren Angaben [82] sehr gut überein:

$$(0.57 \text{ mS} \hat{=} 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ mol SO}_2/\text{l})$$

Nach Erreichen einer konstanten Leitfähigkeit wurde ein permanenter Sauerstoffstrom von 90 ml O₂/min durch die Lösung geleitet. Ohne Katalysator war keine merkliche Zunahme der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Nach etwa 10 min wurde der Katalysator zugegeben. Die Katalysatoreinwaagen betrugen in der Regel um 50 mg, bei Rußen um 100 mg. Im Falle des reduzierten Übergangsmetallgraphits wurden nur 20 mg eingesetzt. Hydrophobe Proben (hochtemperatur- und mit Ammoniak behandelte Kohlenstoffe sowie Graphit) schwammen nach der Zugabe jedoch oft auf der Flüssigkeitsoberfläche und waren sehr schlecht benetzbar; in diesen Fällen wurde der Katalysator in 1 bis 2 ml Wasser suspendiert und unter die Flüssigkeitsoberfläche eingespritzt. Der Leitfähigkeitsanstieg wurde vom Schreiber registriert.

Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Anfangsteigung der Meßkurven. Die katalytische Aktivität ergab sich aus der Leitfähigkeitsänderung pro Zeiteinheit, dividiert durch die Katalysatoreinwaage.

4.1.3 Ergebnisse und Diskussion:

Unmittelbar nach der Zugabe basischer Katalysatoren (Hochtemperatur- oder Ammoniakbehandlung) ließ sich ein ausgeprägtes Minimum in den Leitfähigkeitskurven beobachten. Dieser Effekt wurde bereits früher [82, 83] beschrieben und resultiert aus der Adsorption von schwefliger Säure an basischen Oberflächengruppen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen lag bei identischen Proben und kurzen Zeitabständen bei etwa 5 - 6%, wobei die Hauptfehlerquelle hier wohl die zum Teil sehr schlechte Benetzbarkeit der Proben gewesen sein dürfte. Wurden Proben jedoch mehrfach unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen hergestellt (was häufig der Fall war), zeigten sich größere Unterschiede. Im übrigen dürften bei den hochaktiven Proben (Ammoniakbehandlung) Alterungseffekte eine Rolle spielen, die bei dieser Testreaktion jedoch nicht systematisch untersucht wurden (eine eindeutige Rolle spielt das Probenalter bei der Methanoxoxidation, siehe unten). In den nachfolgenden Tabellen sind zur Veranschaulichung der Unterschiede im Falle der Anthralurproben mehrere gleiche oder ähnliche Proben gegenübergestellt. Sämtliche Werte in den Tabellen sind Mittelwerte aus mindestens zwei, bisweilen auch drei oder mehr Messungen. Zur Erleichterung der nachfolgenden Diskussionen sind die Präparate willkürlich durchnummeriert (diese Numerierung gilt nur für die SO_2 -Oxidation!).

Für eine Beschreibung der einzelnen Präparate sei auf Kap. 3.7 verwiesen.

A) Die Ausgangskohlenstoffe:

Tab. 4.1: Aktivität der unvorbehandelten Ausgangskohlenstoffe bei der Oxidation von schwefliger Säure (20°C):

Nr.	Katalysator	Aktivität	spezif. OF.	N-Gehalt
		[mmol SO ₂ / g Kat·h]	[m ² /g]	
1	A-300	6.17	640	0.71
2	A-300	8.94	690	0.71
3	A-300	7.79	bis	
4	A-300	9.33	695	
5	Ep 300	3.01	715	0.21
6	No-300	4.60	1600	0.29
7	Co3-300	0.00	96	0.21
8	CK3-300	0.00	100	n.b.
9	GAF	0.00	4	n.b.

Die Ergebnisse bestätigen die bereits früher festgestellten Tendenzen [81-85]:

Während Ruße und reiner Graphit völlig inaktiv waren, zeigten die untersuchten Aktivkohlen (Nr. 1 - 6) beträchtliche Aktivitäten. Anthralur stellte sich, in Einklang mit früheren Ergebnissen, als der aktivste Katalysator heraus. Bei den Proben 1 bis 4 erkennt man die Unterschiede bei einzelnen Versuchsscharen, wobei die Probe 1 jedoch auch aus einer anderen Rohmateriallieferung stammt.

B) Sauerstoff- und Hochtemperaturbehandlung einzelner Kohlenstoffe:

Tab. 4.2: Aktivität hochtemperatur- und mit Sauerstoff behandelter Kohlenstoffe bei der Oxidation von schwefliger Säure (bei 20°C):

Nr.	Katalysator	Aktivität	spezif. OF.	N-Gehalt
		[mmol SO ₂ / g Kat.h]	[m ² /g]	[mmol/g]
10	A-O ₂ -400	5.12	781	0.58
11	A-O ₂ -410	6.86	812	n.b.
12	A-O ₂ /NH ₃ -450	5.83	825	2.76
13	A-N ₂ -950	14.1	740	0.19
14	A-H ₂ /N ₂ -900	11.3	754	0.16
15	A-N ₂ -950/NH ₃ RT	11.7	743	0.83

Sauerstoffbehandlung führt zu einer leichten Minderung der Aktivität, gleichzeitiger Zusatz von Ammoniak in oxidierender Atmosphäre (Nr. 12) erhöht zwar den Stickstoffgehalt, nicht jedoch die Aktivität.

Die Hochtemperaturbehandlung bei 950°C (Nr.13) führt zu einer merklichen Erhöhung der Aktivität. Kurth [82] berichtet über ein Maximum der Aktivität der Aktivkohle Anthralur bei einer Behandlungstemperatur von 800°C, bei noch höheren Temperaturen erfolgt wieder eine deutliche Aktivitätsminderung; die relativ geringe Aktivitätserhöhung gegenüber dem Ausgangskohlenstoff A-300 bei 950°C Behandlungstemperatur bestätigt diese Feststellung.

Auch der gleichzeitige Zusatz von Wasserstoff während der Hochtemperaturbehandlung führt nicht zu einer zusätzlichen Aktivitätserhöhung (Nr. 14). Das Überleiten von Ammoniak bei Raumtemperatur unmittelbar nach der Hochtemperaturbehandlung unter Inertgas (ohne zwischenzeitlichen Luftzutritt) hat gegenüber der reinen Hochtemperaturbehandlung keinen positiven Einfluß (Nr. 15).

C) Behandlung mit Ammoniak:

Tab. 4.3: Aktivität der mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffe bei der Oxidation von schwefliger Säure (20°C):

Nr.	Katalysator	Aktivität [mmol SO ₂ / g Kat·h]	spezif. OF. [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]
3	A-300	7.79	695	0.71
16	A-NH ₃ -600	20.05	726	1.52
17	A-NH ₃ -900 (NH ₃)	40.79	868	2.49
18	A-NH ₃ -900 (B)*	41.47	820	3.10
19	A-NH ₃ -900-1	41.00	913	2.49
20	A-NH ₃ -900-2	58.46	850	2.40
21	A-NH ₃ -900-3	58.18	830	2.67
22	A-H ₂ /NH ₃ -900	41.79	939	0.81
5	Ep 300	3.01	715	0.21
23	Ep-NH ₃ -600	9.12	679	2.71
24	Ep-NH ₃ -900	15.74	785	1.16
6	No-300	4.60	1600	0.29
25	No-NH ₃ -900	31.5	1720	2.90
7	Co3-300	0.00	96	0.21
26	Co3-NH ₃ -900	4.94	288	2.07

[*) gleiche Herstellungsart wie A-NH₃-900 (NH₃)]

Die Ammoniakbehandlung bei 600°C (Nr. 16, 23) steigert die Aktivität bereits beträchtlich, bei 900°C wird die Aktivität aller Katalysatoren sehr stark erhöht, wobei sich hier bei sehr ähnlich hergestellten Proben auch größere Unterschiede zeigten, die durch Oberfläche oder Stickstoffgehalt nicht zu erklären sind. Offensichtlich spielen hier bereits kleine Variationen der Behandlungstemperatur, die mit den gegebenen Mitteln unvermeidbar waren, eine Rolle.

Besonders bemerkenswert ist jedoch die Probe 22; hier wurde während der Ammoniakbehandlung Wasserstoff zugesetzt. Dem nur

minimal erhöhten Stickstoffgehalt (verglichen mit dem Ausgangskohlenstoff A-300) steht eine drastische Erhöhung der katalytischen Aktivität gegenüber. Von Interesse ist auch der Vergleich dieser Probe mit der Probe 14, einem mit Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig behandeltem Anthralur: hier nahm der Stickstoffgehalt durch die Hochtemperaturbehandlung deutlich ab; die Unterschiede in der katalytischen Aktivität sind hier besonders augenfällig und zeigen, daß die Aktivitätserhöhungen zumindestens nicht allein auf die Erhöhung der Oberflächenbasizität zurückzuführen sind, da beide Kohlenstoffe einen sehr ähnlichen Gehalt an basischen Gruppen besitzen (vgl. Tab. 3.3, S.35) (Es sei hier allerdings nochmals auf Kurth [82] verwiesen: das Aktivitätsmaximum bei Anthralur wurde bei einer Behandlungstemperatur von etwa 800°C durchlaufen; die hier behandelten Kohlenstoffe waren höherer Temperatur ausgesetzt.)

D) Nachbehandlung eines mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffs mit Wasserstoff:

Die oben beschriebenen Beobachtungen (speziell die hohe Aktivität der Probe 22, verglichen mit ihrem relativ geringen Stickstoffgehalt) gaben Anlaß zu einer weiteren Meßreihe (Tab. 4.4), bei der der Einfluß des Stickstoffgehalts auf die katalytische Aktivität bei der H_2SO_3 -Oxidation genauer untersucht wurde. Hierbei wurde ein bei 900°C mit Ammoniak behandelter und danach bei 150°C entgaster Anthralur bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 900°C mit Wasserstoff nachbehandelt.

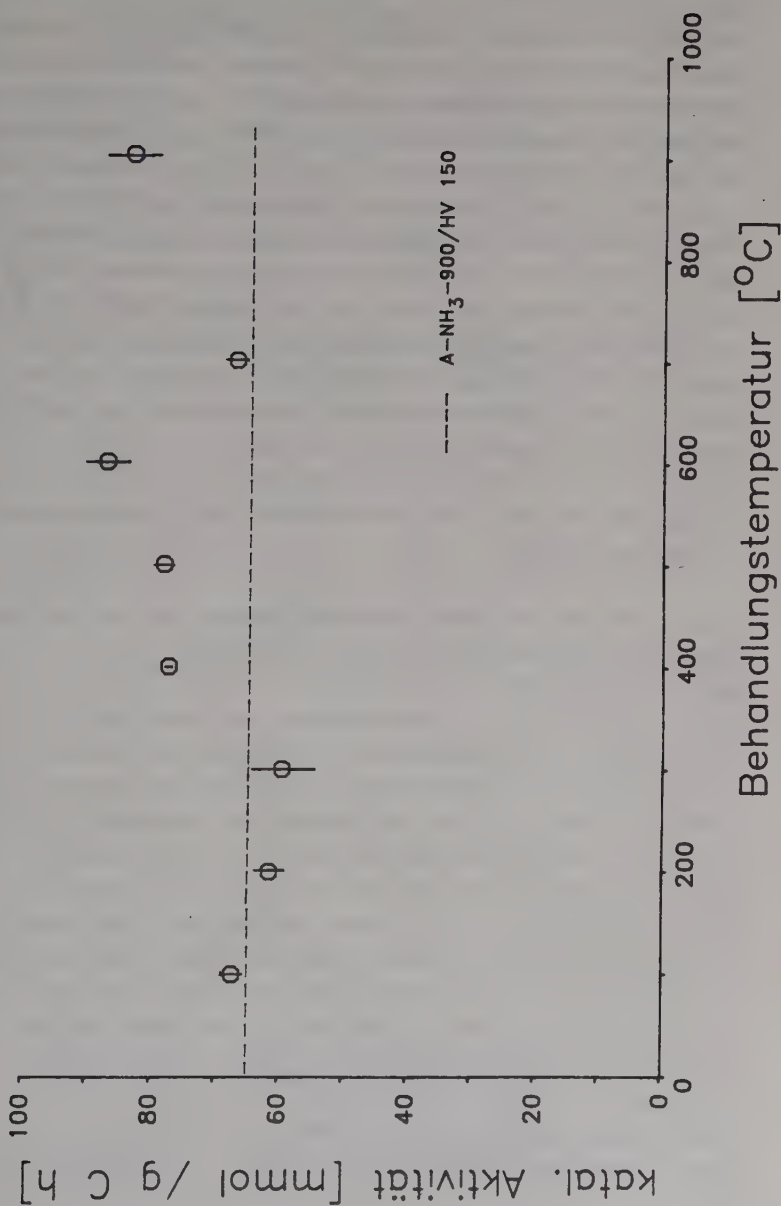
Tab. 4.4: Aktivität eines mit NH_3 behandelten Kohlenstoffs nach Wasserstoffbehandlung bei verschiedenen Temperaturen (Messungen bei 20°C):

Nr.	Katalysator	Aktivität	spezif. OF.	N-Gehalt
		[mmol SO_2 / g Kat·h]	[m^2/g]	[mmol/g]
27	A- NH_3 -900/HV 150	65.2	932	2.23
28	A- NH_3 -900/ H_2 100	67.4	943	2.21
29	A- NH_3 -900/ H_2 200	61.6	944	2.23
30	A- NH_3 -900/ H_2 300	59.8	939	2.19
31	A- NH_3 -900/ H_2 400	77.6	970	2.14
32	A- NH_3 -900/ H_2 500	78.3	957	2.16
33	A- NH_3 -900/ H_2 600	87.2	942	2.08
34	A- NH_3 -900/ H_2 700	67.1	973	1.61
35	A- NH_3 -900/ H_2 900	83.4	967	0.93

Die Abnahme des Stickstoffgehalts wurde in Abbildung 3.1 (S.41) bereits graphisch dargestellt; bei Temperaturen über 600°C erfolgt eine starke Abnahme des Stickstoffgehalts, auf die Aktivität der Katalysatoren hat dies jedoch keinen Einfluß! Die gemessenen Aktivitäten können im Rahmen der für unterschiedliche Präparate auftretenden Abweichungen als gleich angesehen werden, in der graphischen Darstellung (Abb. 4.2) scheint sogar eine leichte Tendenz zur Aktivitätserhöhung mit zunehmender Wasserstoff-Behandlungstemperatur vorhanden zu sein.

Aus dem Vergleich der XPS-Spektren (Kap. 3.17) zeigte sich bereits, daß bei höheren Nachbehandlungstemperaturen der durch die Ammoniakbehandlung entstandene niederenergetische Peak wesentlich stärker abgebaut wurde als die Strukturen bei höherer Bindungsenergie. Es ist daher zu vermuten, daß die zusätzlich entstandenen Stickstoffspezies niedriger Bindungs-

Abb. 4.2: Katalytische Aktivität der mit H_2 nachbehandelten Probe
 $A-NH_3-900$ bei der Oxidation von schwefliger Säure:



energie für die katalytische Aktivität nicht verantwortlich sind.

Zusätzliche Hinweise ergaben die TPD-MS-Spektren: Selbst nach Wasserstoffbehandlung bei 900°C konnte noch deutlich die den mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffen eigene HCN - und N_2 -Desorption beobachtet werden. Es ist ferner ausgeschlossen, daß die NH_3 -desorbierenden Gruppen für die Erhöhung der katalytischen Aktivität verantwortlich sind, da die hochaktive Probe 35 keinerlei Desorption dieser Art mehr aufweist. Die Aktivität des für die Wasserstoff-Nachbehandlungen verwendeten A-NH_3 -900/HV 150 (Nr. 27) ist etwas höher als die der bei 900°C mit Ammoniak behandelten Proben aus Tab. 4.3; dies mag unter anderem daran liegen, daß die Proben in Tab. 4.4 speziell für diese Untersuchung hergestellt und unmittelbar nach ihrer Präparation vermessen wurden.

E) Kohlenstoff mit naßchemisch erzeugten N-Verbindungen auf der Oberfläche:

Hier wurde der mit Ethylendiamin umgesetzte und mit verschiedenen Oxidationsmitteln nachbehandelte Kohlenstoff A-O_2 -410 getestet (vgl. Kap. 3.6).

Bei den mit Chloranil nachbehandelten Proben konnte in keinem Fall eine Aktivitätserhöhung festgestellt werden; die Aktivitäten stiegen mit zunehmender Entgasungstemperatur; ganz offensichtlich ist dies ein Effekt der zunehmenden Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, da durch höhere Temperaturen ein immer größerer Anteil der adsorbierten organischen Reagentien entfernt wird. Auch durch die Oxidation mit Fehlingscher Lösung wurde nur eine Aktivitätsminderung erreicht. Die sehr hohe Aktivität der mit KMnO_4 behandelten Probe wurde ausschließlich durch das an der Oberfläche gebildete und fein dispergierte MnO_2 hervorgerufen, wie weitere Untersuchungen zeigten.

Eine naßchemische Erzeugung aktivitätsfördernder Stickstoffspezies auf der Kohlenstoffoberfläche gelang also in keinem Fall.

Tab. 4.5: Aktivität der mit naßchemisch aufgetragenen Stickstoffverbindungen belegten Kohlenstoffe:

Nr.	Katalysator	Aktivität [mmol SO ₂ / g Kat·h]	spezif. OF. [m ² /g]	N-Gehalt [mmol/g]
A-O ₂ -400/ en ₂ /Chloranil				
36	HV 100	1.53	491	2.59
37	HV 200	2.72	526	2.46
38	HV 300	4.54	544	2.26
39	A-en ₂ /KMnO ₄ HV 120	75.28	568	2.61
40	A-en ₂ /Fehling HV 120	4.07	647	2.12

F) Katalytische Aktivität von mit Edelmetallen belegten Kohlenstoffen:

Bei diesen Messungen sollte ein etwaiger Einfluß der Trägervorbehandlung auf das dispergierte Metall untersucht werden. Zum Vergleich sind in Tab. 4.6 nochmals die Aktivitäten der reinen Träger aufgeführt, die für die Metallbelegungen verwendet wurden. In Spalte 3 der Tabelle wurden die Trägeraktivitäten von denen der mit Metall belegten Katalysatoren subtrahiert, um die durch das Metall bewirkte Aktivitätserhöhung zu verdeutlichen.

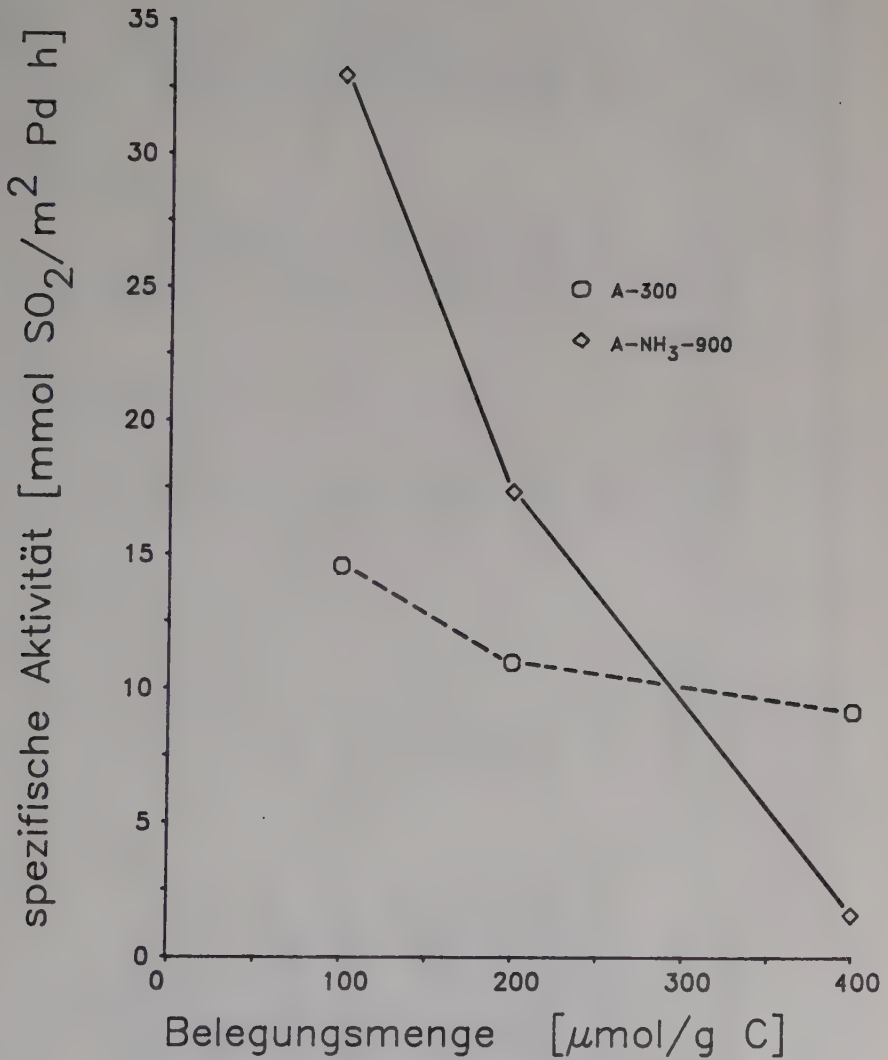
In Spalte 4 schließlich wird die zusätzliche Aktivität als spezifische Aktivität, bezogen auf einen m^2 des Metalls (aus den CO-Chemisorptionswerten (Kap. 3.14), unter Annahme der 1:1-Stöchiometrie) angegeben.

Bevor die Ergebnisse in Tab. 4.6 diskutiert werden, sollen einige kritische Anmerkungen über mögliche Fehler vorausgeschickt werden.

Bei dieser Reaktion zeigen sowohl der Träger als auch das Metall eine deutliche katalytische Aktivität, so daß hier ein kombiniertes System betrachtet werden muß. Es stellt sich nun die Frage, ob die einfache Subtraktion der Aktivität des unbelegten Trägers berechtigt ist:

Die Katalysatoren wurden bei der Metallreduktion einer Wasserstoffbehandlung unterworfen. Speziell im Falle der bei 400°C reduzierten Proben (das sind alle außer den Eponit-Proben) kann diese Behandlung natürlich auch einen Einfluß auf den Träger ausüben, besonders bei Anwesenheit des reduzierten Metalls (spill-over-Effekte). Da sich bei gleichen oder ähnlichen Vorbehandlungsprozeduren bereits merkbare Unterschiede in der katalytischen Aktivität ergaben, sind solche Effekte nicht auszuschließen. Da die intrinsische Aktivität der mit Ammoniak behandelten Träger besonders hoch ist und im Falle der Anthralurpräparate die Aktivität des dispergierten Metalls fast immer übertrifft, wirken sich also schon geringe relative Änderungen der Trägeraktivität deutlich auf die hier berechnete "spezifische Metallaktivität" aus. Im Falle der Ausgangskohlenstoffe, die überwiegend saure Oberflächenoxide besitzen,

Abb. 4.3 : Spezifische Metallaktivität von Palladium auf A-300 und A-NH₃-900 bei versch. Belegungsmengen bei der Oxidation von schwefliger Säure:



Tab. 4.6: Aktivität der mit Edelmetall belegten Kohlenstoffe bei der Oxidation von schwefliger Säure

Nr.	Katalysator	Aktivität [mmol/g Kat·h]	$A_{\text{Kat}} \cdot A_{\text{Träger}}$ [mmol/g Kat·h]	$A_{\text{spezif.}}$ [mmol/m ² Me·h]	spezif. OF [m ² /g Kat.]	S_{Me} [m ² /g Kat]
3	A-300	7.79	---	---	695	---
17	A-NH ₃ -900 (NH ₃)	40.8	---	---	868	---
41	A-NH ₃ -900 /Pd 100	51.3	10.5	33.0	857	0.32
42	A-NH ₃ -900 /Pd 200	53.8	13.0	17.4	826	0.75
43	A-NH ₃ -900 /Pd 400	43.5	2.74	1.55	827	1.77
44	A-300 /Pd 100	12.5	4.73	14.6	720	0.33
45	A-300 /Pd 200	13.4	5.62	11.0	753	0.51
46	A-300 /Pd 400	15.3	7.55	9.15	667	0.83
47	A-300/Pt 100	11.7	3.91	4.75	733	0.82
48	A-NH ₃ -900/Pt 100	58.3	17.5	74.1	810	0.24
49	A-300/Rh 100	19.4	11.6	14.1	751	0.54
50	A-NH ₃ -900/Rh 100	52.6	11.8	41.5	870	0.28
7	Co3-300	0.00	---	---	97	---
26	Co3-NH ₃ -900	4.94	---	---	288	---
51	Co3-300/Pd 100	1.16	1.16	8.41	95	0.14
52	Co3-NH ₃ -900/Pd 100	7.63	2.69	14.5	277	0.19

Tab. 4.6 (Fortsetzung)

Nr.	Katalysator	Aktivität [mmol/g Kat·h]	A _{Kat} -Träger [mmol/g Kat·h]	A _{spezif.} [mmol/m ² Me·h]	spezif. OF [m ² /g Kat.]	S _{Me} [m ² /g Kat.]
5	Ep 300	3.01	---	---	715	----
29	Ep-NH ₃ -900	15.7	---	---	785	----
53	Ep 300 /Rh 400	24.1	21.0	3.13	715	6.72
54	Ep-NH ₃ -900 /Rh 400	44.0	28.2	6.60	731	4.28
55	Ep 300 /Rh 800	16.8	13.7	2.09	636	6.58
56	Ep-NH ₃ -900 /Rh 800	43.7	28.0	5.66	684	4.94
57	Ep 300 /Pt 400	72.0	69.0	15.3	680	4.50
58	Ep-NH ₃ -900 /Pt 400	49.6	33.8	18.0	723	1.88
59	Ep 300 /Pt 800	98.6	95.6	8.43	601	11.35
60	Ep-NH ₃ -900 /Pt 800	119	103	14.1	654	7.37
61	Ep 300 /Pd 400	14.8	11.8	4.92	674	2.40
62	Ep-NH ₃ -900 /Pd 400	30.5	14.8	5.24	749	2.82
63	Ep 300 /Pd 800	34.1	32.0	8.63	636	3.60
64	Ep-NH ₃ -900 /Pd 800	20.3	4.59	1.45	651	3.16

dürfte die sechzehnstündige Wasserstoffbehandlung bei 400°C besonders auch die Art und Menge der Oberflächenoxide beeinflussen.

Diese Einschränkungen sollten im folgenden immer berücksichtigt werden, wenn von spezifischen Metallaktivitäten die Rede ist. Die Angaben sind also nur als Richtwerte anzusehen.

a) Edelmetallbelegter Anthralur:

Im Falle der mit Pd belegten Proben wurden unterschiedliche Belegungsmengen zwischen 100 und $400\text{ }\mu\text{mol Pd pro g Kohlenstoff}$ verwendet. Es zeigte sich sowohl beim Ausgangskohlenstoff (Nr.44-46) als auch beim mit Ammoniak behandelten Träger (Nr. 41-43) eine Abnahme der spezifischen Metallaktivität mit zunehmender Belegungsmenge, die bei letzterem jedoch noch deutlicher ist. Bei den geringeren Belegungsmengen scheint die spezifische Metallaktivität auf dem mit NH_3 behandelten Träger auch deutlich höher zu sein (Abb. 4.3).

Warum aber ist die Abnahme der Pd-Metallaktivität mit zunehmender Belegungsmenge auf dem mit Ammoniak behandelten Träger wesentlich stärker?

Eine mögliche Erklärung liegt in der intrinsischen Aktivität der Träger: Mit zunehmender Belegungsmenge werden natürlich auch mehr katalytisch aktive Zentren der Trägeroberfläche verdeckt. Bei dem wesentlich aktiveren mit Ammoniak behandelten Träger wirkt sich diese Abdeckung natürlich stärker aus als beim Ausgangskohlenstoff.

Im Falle der Platin- und Rhodiumproben ist in beiden Fällen die Metallaktivität auf dem mit NH_3 behandelten Träger wesentlich höher als auf dem Ausgangskohlenstoff.

b) Corax 3:

Im Falle des Rußträgers (Co_3) zeigt sich ebenfalls eine Aktivitätserhöhung des Palladiums auf dem mit Ammoniak behandelten Träger.

c) Eponit:

Bei den Eponitträgern sind die relativen Unterschiede weniger drastisch als bei den Anthralurpräparaten; in den meisten Fällen ist die spezifische Metallaktivität bei höherer Belegungsmenge geringer (Ausnahme Pd-Belegungen auf Ep-300), ansonsten scheinen sich auf dem mit Ammoniak behandelten Träger leichte Steigerungen der spezifischen Metallaktivität zu ergeben, wobei hier die mit $800 \mu\text{mol}$ belegten Proben eine Ausnahme bilden. Eine eindeutige Interpretation der Tendenzen scheint angesichts der möglichen Fehlergrenzen zu gewagt. Der entscheidende Unterschied zwischen den Eponit- und Anthralurkatalysatoren ist, wie bereits erwähnt, die deutlich geringere Reduktionstemperatur und die insgesamt wesentlich bessere Dispersion auf den Eponitträgern.

d) Aktivität von reduziertem Eisen(III)-Chlorid-Graphit:

Die enorme Aktivität reduzierter Eisenchlorid-Graphitintercalationsverbindungen (GIC) bei der Oxidation von schwefliger Säure ist bereits beschrieben worden [254]. Bei diesen Versuchen wurden zwei selbst dargestellte Katalysatoren dieses Typs (1. Stufe eines FeCl_3 -Graphits) getestet. Eine Probe davon sowie der Ausgangsgraphit GAF wurden auch mit $100 \mu\text{mol}$ Pd belegt, jedoch waren hier die Chemisorptionsmessungen nicht erfolgreich, so daß hier keine spezifischen Metallaktivitäten angegeben werden können.

Tab. 4.7: Katalytische Aktivität der Graphitpräparate bei der SO_2 -Oxidation:

Nr.	Katalysator	Aktivität [mmol/g Kat·h]	spezif. OF [m ² /g Kat]
9	GAF	0.00	4
65	GAF FeCl_3 (1. Stufe)		
	H_2 -250	59.3	5
66	GAF FeCl_3 (1. Stufe)		
	H_2 -400	43.6	5
67	GAF/Pd 100	0.38	4
68	GAF FeCl_3 (1. Stufe)		
	H_2 -400/Pd 100	66.9	n.b.

Während reiner Graphit keinerlei Aktivität zeigt, besitzen die reduzierten Eisenchlorid-Graphite enorme katalytische Aktivitäten. Die Resultate in Tabelle 4.7 stellen wahrscheinlich noch viel zu geringe Werte dar: durch die extreme Hydrophobie dieser Proben war es auch bei Injektion des suspendierten Katalysators unter die Flüssigkeitsoberfläche des Meßgefäßes nicht zu vermeiden, daß ein deutlicher Teil des Katalysators auf der Oberfläche aufschwamm oder die Wandung der Meßzelle emporstieg. Die Angabe der katalytischen Aktivität pro Gramm Katalysator ist daher fragwürdig. Da die Resultate jedoch Mittelwerte (Fehler allerdings > 10%) darstellen, läßt sich tendenziell erkennen, daß die Reduktion bei 250°C eine stärkere Aktivierung bewirkt als bei 400°C.

Dispergiertes Pd zeigt auf dem reinen Graphit nur sehr geringe Aktivität, auf der bei 400°C behandelten Probe scheint jedoch eine Verstärkung einzutreten. Wegen der fehlenden Dispersionsmessungen kann jedoch keine klare Aussage getroffen werden.

Eisen(III)chlorid-Graphit gehört zu den Akzeptor-GICs, das bedeutet einen Elektronentransfer vom Graphit-Wirtsgitter zum Intercalat. Bei Reduktion der Verbindung geht das dreiwertige

Eisen in niedrigere Wertigkeitstufen über und das Intercalat zeigt Donorcharakter (Es wird α -Eisen zwischen den Graphenschichten vermutet, da die Proben schwachen Ferromagnetismus zeigten). Wird die Elektronendichte des Graphits durch die Donorwirkung des Intercalats erhöht, sollte sich auch die Aktivität des Katalysators bei Reaktionen, bei denen ein Elektronentransfer vom Katalysator zum Reaktanden erfolgt (also auch bei der Sauerstoffreduktion), erhöhen. Die Ergebnisse bestätigen diese Annahmen.

4.2 Die Oxidation von Methanol

Als organische Testreaktion wurde die Oxidation von Methanol mit molekularem Sauerstoff ausgewählt. Diese Reaktion wird öfters als Meßmethode für die photochemische Aktivität von Photohalbleitern angewendet [232, 255-257]. Dabei wird die Oxidationskraft der durch Lichteinstrahlung entstandenen Defektelektronen ausgenützt. In Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhöht sich die Oxidationsrate infolge der Bildung von O_2^- -Ionen.

Hier soll jedoch ausschließlich die Oxidation unter Sauerstoff untersucht werden, da etwaige photochemische Einflüsse infolge der starken Absorption durch die Kohlenstoffsuspensionen nicht zu messen sind [258].

4.2.1 Experimentelles:

Die Durchführung erfolgte unter weitgehendem Lichtausschluß bei Raumtemperatur. Um mehrere Proben gleichzeitig messen zu können oder Reproduzierbarkeitsmessungen durchzuführen, wurde die in Abb. 4.4 gezeigte Apparatur verwendet. In die Reaktionsgefäße (50 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffen NS 29 sowie Quick-Fit-Anschlüssen für die Sauerstoffzuleitung) wurden jeweils 50 mg Katalysator (bei Rußen 100 mg) sowie 25 ml reines Methanol (Fa. Merck, p.a.) unter Sauerstoffspülung eingefüllt. Bis zu sechs Proben wurden auf einer Mehrplatz-Rührplatte mit gleicher Rührgeschwindigkeit (250 upm) suspendiert. Die angeschlossene Sauerstoff-Flasche mit Überdruckventil (50 mbar) sorgte für konstanten Sauerstoffdruck in allen Gefäßen (1 atm + 50 mbar).

Im Abstand von zwei Stunden wurden mit Spritzen, die mit einem Membranfiltervorsatz ausgerüstet waren, 1-ml-Proben entnommen, die spektralphotometrisch nach Umsetzung des gebildeten Formaldehyds mit Chromotropsäure im schwefelsauren Medium [259] bei einer Wellenlänge von 570 nm in 1 cm-Glasküvetten gegen Wasser gemessen wurden. Zudem wurde bei jeder

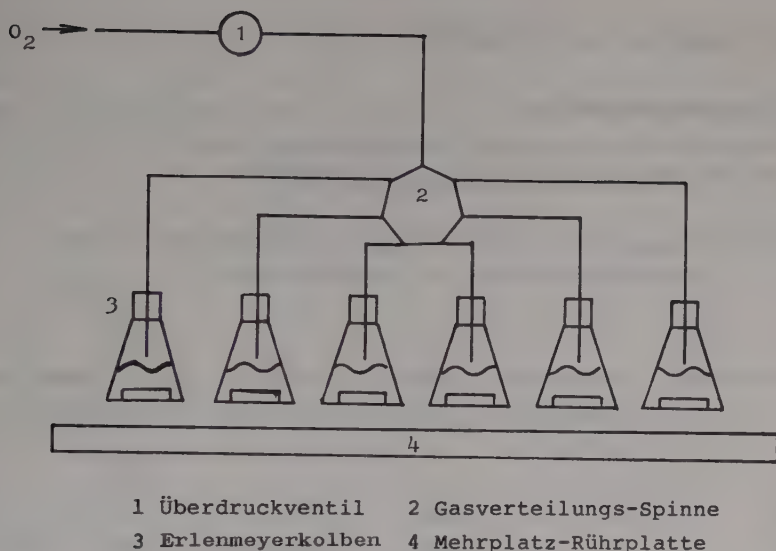


Abb. 4.4: Aufbau zur Verfolgung der katalytischen Methanoloxidation

Versuchsreihe eine Blindprobe aus den reinen Reagentien mit vermessen. Die Auswertung erfolgte nach der von Dünnwald aufgestellten Eichkurve [255].

Versuche, den gebildeten Formaldehyd gaschromatographisch zu bestimmen, schlugen leider fehl.

Bei praktisch allen Versuchen war innerhalb der ersten acht Stunden ein linearer Anstieg der gebildeten Formaldehydmenge gegeben. Erst bei sehr langen Reaktionszeiten (bis 30 h) fiel die Aktivität deutlich ab.

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgte daher aus der Linearregression der Meßwerte nach 2, 4, 6 und 8 Stunden unter Einbeziehung des Nullpunkts.

Wurden Messungen identischer Katalysatoren gleichzeitig nebeneinander durchgeführt, lag der Fehler im allgemeinen bei etwa 8 bis 12 %. Wurden Messungen nach längerer Zeit wiederholt, ergaben sich im Falle der mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffe deutliche Aktivitätsabschwächungen (siehe unten).

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion:

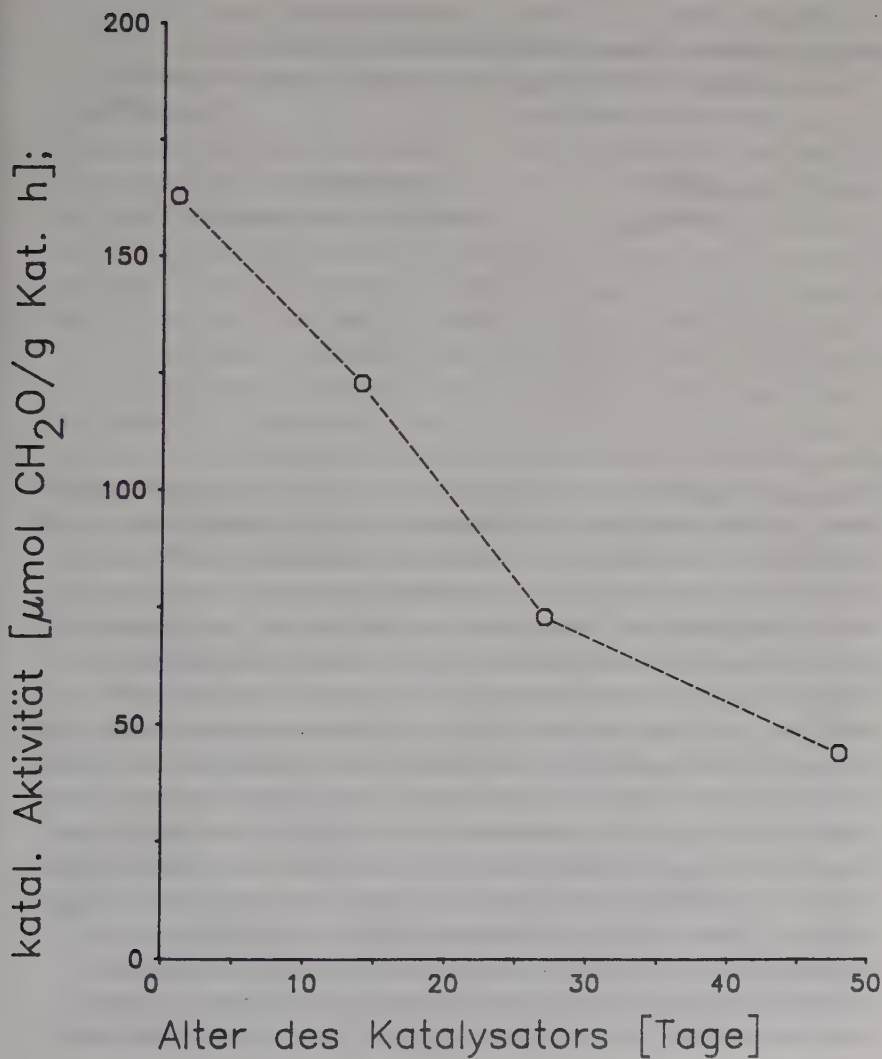
a) reine Kohlenstoffe:

Die Ergebnisse sind in Tab. 4.8 zusammengefaßt.

Tab. 4.8: Katalytische Aktivität der Kohlenstoffe bei der Methanoloxidation bei Raumtemperatur:

Katalysator	Aktivität [$\mu\text{mol CH}_2\text{O}/$ g Kat·h]	spezif.OF [m^2/g]	N-Gehalt [mmol N/g]	saure [$\mu\text{eq /g Cl}$]	bas. Gr
A-300	3	640	0.71		
A-300	3	695	0.71	220	140
A-O ₂ -400	1.7	820	n.b.	800	80
A-H ₂ /N ₂ -900	3	754	0.16	65	206
A-H ₂ /NH ₃ -900	161	939	0.81	105	300
A-NH ₃ -900 (NH ₃)	163	868	2.49	105	318
A-NH ₃ -900-1	194	913	2.49		
A-NH ₃ -900-2	155	850	2.40		
A-NH ₃ -900-3	80	830	2.67		
No CA1	0	1360	0.19		
No 300	0	1600	0.29		
No-O ₂ -410	1	1650	n.b.		
No-NH ₃ -900	74	1720	2.9		
Co3-300	0	97	0.21		
Co3-O ₂ -400	0	210	n.b.		
Co3-NH ₃ -900	10	288	2.07		
Ep-300	2	715	0.21		
Ep-NH ₃ -600	6	679	2.71		
Ep-NH ₃ -900	10	785	1.16		

Abb. 4.5 : Abnahme der katalytischen Aktivität von A-NH₃-900 mit zunehmendem Alter des Katalysators bei der Methanoloxidation:



Die interessanteste Beobachtung war die Tatsache, daß die katalytische Aktivität der mit Ammoniak behandelten Proben mit zunehmendem Alter der Katalysatoren stark abnahm. Tabelle 4.9 gibt die numerischen Resultate, Abb. 4.5 die graphische Darstellung:

Tab.4.9: Abnahme der katalytischen Aktivität von A-NH₃-900 (NH₃) mit zunehmendem Alter bei der Methanoxidation:

Alter [Tage]	Aktivität [$\mu\text{mol CH}_2\text{O/g Kat}\cdot\text{h}$]
1	163
14	123
27	73
48	44

Über die Ursachen kann nur spekuliert werden. Es ist verständlich, daß Aktivkohlen mit zunehmendem Alter Wasser und CO₂ aus der Luft aufnehmen, da die Aufbewahrungsgefäße für die verschiedensten Untersuchungen ja häufig geöffnet werden mußten. Die Gewichtsabnahme eines etwa ein Jahr alten, mit Ammoniak behandelten Anthralur betrug (nach mehrstündigem Entgasen bei 120°C) etwa 20%. Durch die Gewichtszunahme (und die dadurch bedingte Verringerung der effektiven Katalysatoreinwaage) kann die starke Aktivitätsminderung bei dieser Reaktion also nicht erklärt werden. Nach ca. 600 Tagen wurde die Aktivität dieses Katalysators nochmals getestet; die Aktivität war auf 12 $\mu\text{mol CH}_2\text{O/g Kat}\cdot\text{h}$ abgefallen. Nach dem Entgasen der Probe im Hochvakuum bei 300°C erhöhte sich die Aktivität auf 15 $\mu\text{mol CH}_2\text{O/g h}$ (20%). Diese zwanzigprozentige Aktivitätserhöhung dürfte ausschließlich auf die durch das Entgasen wieder erhöhte effektive Katalysatoreinwaage zurückzuführen sein, da der Gewichtsverlust nach Trocknen der ein Jahr alten Probe eben-

falls etwa 20% betrug. Ganz offensichtlich sind die beim Altern eintretenden Veränderungen nicht auf bloße Physisorptionseffekte zurückzuführen. Es ist wahrscheinlich, daß an aktiven Oberflächenzentren, die bei der Ammoniakbehandlung bei hoher Temperatur entstanden sind, langsame Veränderungen eintreten, die - zumindest bei einer Entgasungstemperatur von 300°C - nicht mehr reversibel sind. Nach diesen Ergebnissen kann noch nicht geklärt werden, ob es sich dabei um Veränderungen der aktiven Oberfläche selbst oder um chemische Reaktionen mit aus der Luft adsorbierten Stoffen (z.b. Wasser, CO_2) handelt.

Auffällig ist die Reihe der mit Ammoniak behandelten Anthralurproben, die sich in ihren Aufheiz- und Abkühlungsbedingungen unterscheiden (mit den Zusätzen -1, -2, -3, vgl. Tab. 3.3, S.36). Obgleich alle Katalysatoren zwei Tage nach ihrer Herstellung gemessen wurden, zeigt die Probe A- NH_3 -900-3 deutlich geringere Aktivität (diese Messungen waren gut reproduzierbar). Vergleicht man jedoch diese Werte mit den Resultaten der H_2SO_3 -Oxidation an den gleichen Proben, so zeigt sich kein Hinweis auf eine generell geringere Aktivität dieser Probe bei Oxidationsreaktionen. Diese Probe wurde nach der vierstündigen Ammoniakbehandlung unter Reaktionsgas auf Raumtemperatur abgekühlt und dann lediglich bei Raumtemperatur entgast. Der wesentliche Unterschied zu den beiden anderen Proben dieser Versuchsreihe ergab sich in den TPD-Spektren: die Probe A- NH_3 -900-3 gab bei weitem am meisten NH_3 ab, welches aus aminartigen Gruppen entstehen könnte. Es ist daher anzunehmen, daß es sich bei dieser Probe um die polarste der mit NH_3 behandelten Proben handelt, die folglich auch am meisten polare Substanzen (Wasser) aus der Luft aufnehmen kann. Eine andere Möglichkeit wäre, daß bei dieser Probe eine größere Anzahl aktiver Oberflächenzentren wegen des Herstellungsverfahrens bereits abgesättigt sind. Der Ausgangskohlenstoff A-300 sowie der mit Sauerstoff behandelte A- O_2 -400 zeigten diese Alterserscheinungen nicht, jedoch sind ihre katalytischen Aktivitäten derart gering, daß etwaige Veränderungen nur schwer feststellbar sind.

Als Konsequenz aus diesen Beobachtungen sind die in Tabelle 4.8 aufgeführten mit Ammoniak behandelten Proben spätestens zwei Tage nach ihrer Herstellung gemessen worden; Messungen an älteren Präparaten wurden verworfen.

Es zeigte sich bei dieser Reaktion, daß die stark aktivierende Wirkung eindeutig durch die Anwesenheit von Ammoniak bei der Temperaturbehandlung bewirkt wird und nicht auf die (durch diese Behandlung natürlich auch erhöhte) Basizität des Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Der Vergleich der unter Wasserstoffzusatz bei 900°C behandelten Kohlenstoffe $\text{A-H}_2/\text{N}_2$ -900 und $\text{A-H}_2/\text{NH}_3$ -900 zeigt eindeutig, daß die Oberflächenbasizität zwar ähnliche Werte aufweist, ohne Ammoniakzusatz jedoch keine Aktivitätserhöhung erreicht wird. Der NH_3 -Zusatz bewirkt eine drastische Aktivitätserhöhung, obgleich der Gesamtstickstoffgehalt nur minimal über dem des Ausgangskohlenstoffs A-300 liegt.

Ferner war die Aktivität dieser Probe in der gleichen Größenordnung wie die der nur mit Ammoniak behandelten Proben, welche einen wesentlich höheren Stickstoffgehalt aufweisen. Daraus läßt sich schließen, daß nur ein kleiner Teil der durch Ammoniakbehandlung entstandenen Stickstoffspezies für die Erhöhung der katalytischen Aktivität verantwortlich ist. Auch bei den Aktivkohlen Norit und Eponit sowie beim Ruß Co_3 bewirkt die Ammoniakbehandlung sehr starke Aktivitätserhöhungen (beziehungsweise überhaupt erst eine Aktivierung).

b) Aktivität der mit Übergangsmetallen belegten Kohlenstoffe:

Es konnten hier nur die mit Pd belegten Proben zuverlässig gemessen werden. Bei den mit Pt belegten Proben entzündete sich das Methanol unmittelbar nach der Zugabe. Das Einfüllen des Methanols unter Stickstoff-Gegenstrom behob zwar dieses Problem, jedoch kam es in einigen Fällen kurz nach Beginn der Sauerstoffzugabe dennoch zur Entzündung; da die Katalysmessungen ja beträchtliche Zeit (mindestens acht Stunden pro Probe) in Anspruch nahmen und nicht permanent beaufsichtigt werden konnten, wurde auf die weitere Messung der mit Platin belegten Proben verzichtet. Rhodiumproben wurden zwar

Abb. 4.6 : Korrelation der spezifischen Metallaktivität von Pd auf Anthralur bei der Oxidation von Methanol mit der Metallteilchengröße:

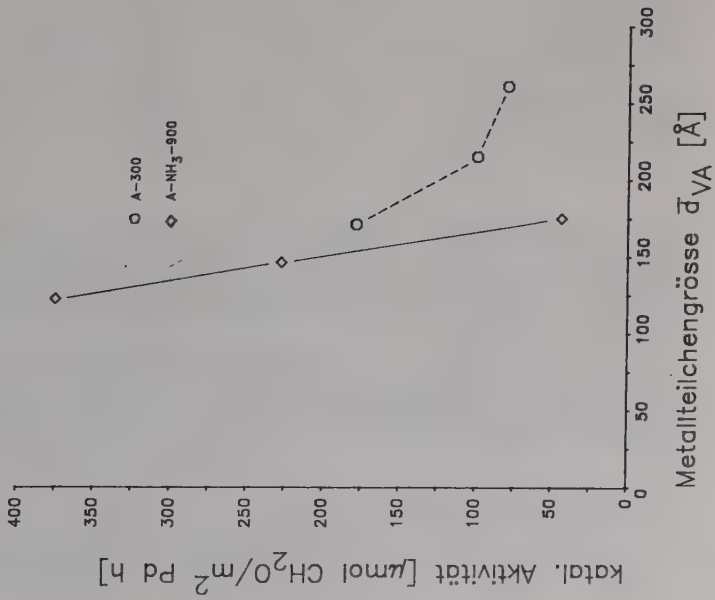
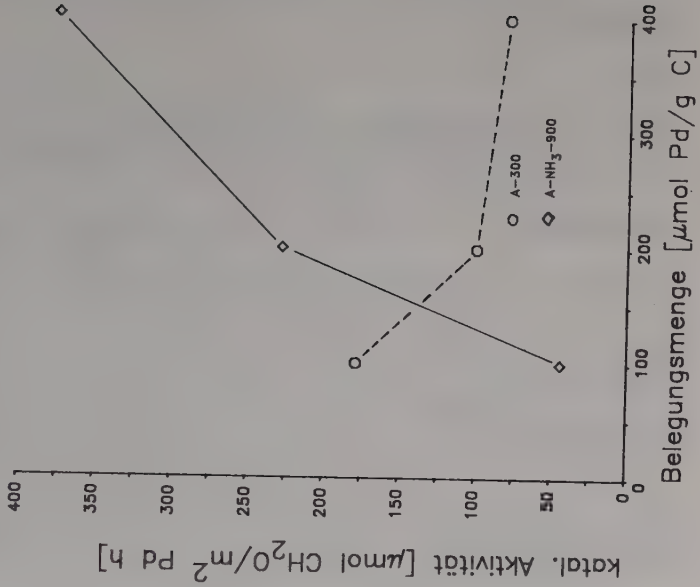


Abb. 4.7 : Spezifische Metallaktivität von Pd auf A-300 und A-NH₃-900 bei der Oxidation von Methanol in Abhängigkeit von der Belegungsmenge:



gemessen, ergaben jedoch ausschließlich unreproduzierbare Werte und sind deshalb in nachstehender Tabelle nicht aufgeführt.

Tab. 4.10: Katalytische Aktivität einiger mit Palladium belegter Kohlenstoffe bei der Methanoloxidation:

Katalysator	Aktivität [$\mu\text{mol CH}_2\text{O}/$ g Kat·h]	$A_{\text{Kat}} \cdot A_{\text{Träger}}$ [$\mu\text{mol CH}_2\text{O}/$ g Kat·h]	$A_{\text{spez.}}$ [$\mu\text{mol}/$ $\text{m}^2_{\text{Me}} \cdot \text{h}$]	d_{VA} [Å]
A-300	3	---	---	---
A-NH ₃ -900 (NH ₃)	163	---	---	---
A-300/Pd 100	61	58	179	171
A-300/Pd 200	54	51	100	215
A-300/Pd 400	69	66	80	261
A-NH ₃ -900/Pd 100	177	14	44	175
A-NH ₃ -900/Pd 200	334	171	228	146
A-NH ₃ -900/Pd 400	827	664	375	122
Ep-300	2	---	---	---
Ep-NH ₃ -600	6	---	---	---
Ep-NH ₃ -900	10	---	---	---
Ep-300/Pd 400	49	47	19.6	90
Ep-NH ₃ -600/Pd 400	62	54	34.5	137
Ep-NH ₃ -900/Pd 400	266	256	90.7	76

Da es sich auch hier wieder um eine Reaktion handelt, bei der sowohl der Träger als auch das Metall katalytisch aktiv sind, gelten die bei der H₂SO₃-Oxidation gemachten Bemerkungen hier natürlich ebenso.

Es wurden in Tabelle 4.10 wieder die spezifischen Aktivitäten pro m² Metall berechnet und auch die mittleren Teilchendurchmesser d_{VA} angegeben.

Anthralurkatalysatoren:

Es zeigte sich bei Belegungsmengen > 200 μmol eine deutlich höhere spezifische Aktivität des Metalls auf dem mit NH₃ behan-

delten Träger (Abb. 4.6). Bei beiden Trägern kann man die spezifische Aktivität mit der Größe der Metallteilchen korrelieren. In beiden Fällen zeigt sich eine Abnahme der spezifischen Metallaktivität mit zunehmender Teilchengröße, die beim mit Ammoniak behandelten Träger jedoch viel stärker ausgeprägt ist und völlig linear verläuft.

Bei den drei Eponitträgern läßt sich - bei gleicher Belegungsmenge - diese Korrelation nicht aufstellen, hier erhöht sich die spezifische Aktivität jedoch ebenfalls auf den mit NH_3 behandelten Trägern.

In Abb. 4.7 ist jedoch eine deutliche Diskrepanz zu erkennen: die mit 100 μmol Palladium belegten Proben A-300 und A- NH_3 -900 zeigen trotz praktisch gleicher Kristallitgröße einen starken Unterschied in ihrer katalytischen Aktivität, wobei hier, im Gegensatz zu den höheren Belegungsmengen, die spezifische Aktivität auf dem Ausgangskohlenstoff wesentlich höher ist. Dies könnte zwei Ursachen haben:

- Im Falle des A- NH_3 -900/Pd 100 befindet sich eine kleine Menge eines aktiven Metalls auf einem Träger mit beträchtlicher katalytischer Aktivität. Wie bereits bei der SO_2 -Oxidation erwähnt, kann sich dann eine leichte Modifikation (durch die Reduktion des dispergierten Metallsalzes) stärker als beim weniger aktiven Träger auswirken und den Effekt der geringen Metallmenge überkompensieren. Das Verfahren der Subtraktion des Trägerbeitrags ist also wiederum fragwürdig.
- Wie bereits im Rahmen der Teilchengrößenbestimmung und Porenstrukturanalysen besprochen, besitzt der mit Ammoniak behandelte Anthralurträger eine stark vergrößerte Mikro- und Mesoporenstruktur. Besonders bei geringen Metallmengen dürfte sich ein beträchtlicher Anteil des Metalls in der schlecht zugänglichen Porenstruktur des Trägers befinden; da es sich bei der hier durchgeführten Reaktion um eine Oxidation in der flüssigen Phase handelt, könnte in diesem Fall eine Diffusionskontrolle der Reaktion vorliegen, welche relativ niedrige Aktivitäten vortäuscht.

4.3 Die Oxidation von Cyanid zu Cyanat an Kohlenstoffen

Die Cyanid-Oxidation hat für die Reinigung von Fabrikabwässern große Bedeutung. Da einige industriell angewandte Prozesse der Cyanidentgiftung mit Aktivkohlen als Katalysatoren betrieben werden [64, 65], wurde bei dieser Reaktion ebenfalls der Einfluß von Oberflächenbehandlungen des Kohlenstoffs auf die Oxidationsaktivität getestet.

4.3.1 Experimentelles:

a) Durchführung der Messungen:

Messungen bei Raumtemperatur wurden üblicherweise mit 50 ml einer 0.01 n KCN-Lösung, die mit 1.0 ml 1 n NaOH pro Liter auf etwa pH 11 stabilisiert war, durchgeführt. Die Katalysatormengen wurden anfangs zwischen 20 und 200 mg variiert, wegen der unten beschriebenen Beobachtungen später jedoch auf 20 mg beschränkt, wobei hier die Einwaagen auf ± 0.1 mg (0.5 %) genau eingehalten wurden. Die Mischungen wurden unter reiner Sauerstoffatmosphäre in 100 ml Polyethylenflaschen suspendiert. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde eine Apparatur mit O_2 -Einleitung, thermostatisiertem Dreihalskolben, Magnetrührer und Rückflußkühler verwendet.

b) Analysenprinzip:

Das gebildete Cyanat ist in saurer Lösung leicht zu NH_3 und CO_2 hydrolysierbar. Der als Ammoniumion vorliegende Ammoniak kann dann quantitativ bestimmt werden. Diese Methode gilt als die einzig verlässliche, wenn Cyanat neben Cyanid nachgewiesen werden soll [260].

Zunächst wurde versucht, den gebildeten Ammoniak spektralphotometrisch mit Hilfe der Phenol-Hypochlorit-Methode [261] zu bestimmen (Die Bestimmung mit Nessler's Reagenz erwies sich in Vorversuchen als zu unempfindlich). Trotz vieler Versuche und Variationen konnten in keinem einzigen Fall reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden; der Grund dafür liegt zu einem

großen Teil in der festgestellten deutlichen pH-Abhängigkeit der Reaktion: die nach der Hydrolyse stark saure Analysenlösung (Hydrolyse mit 5n H_2SO_4) mußte für den Nachweis alkalisch gemacht werden; da hier jedoch relativ konzentrierte Natronlauge verwendet werden mußte, um das Lösungsvolumen nicht allzusehr zu erhöhen, gelang die Einstellung eines genauen pH-Wertes nicht. Dies wirkte sich stark auf die gemessenen Extinktionen aus.

Es wurde daher auf eine langwierige Analysenmethode ausgewichen:

Je 20 ml der filtrierten Lösung wurden mit 5 ml einer konzentrierten (98%), stickstofffreien Schwefelsäure (Fa. Merck, p.a., zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl) 10 min am Rückfluß gekocht und dann nach der Kjeldahlmethode (Wasserdampfdestillation unter starkem Alkalizusatz und acidimetrische Rücktitration) bestimmt. Die Methode zeigte an Cyanateichlösungen eine Genauigkeit von 2-3%.

4.3.2 Vorversuche:

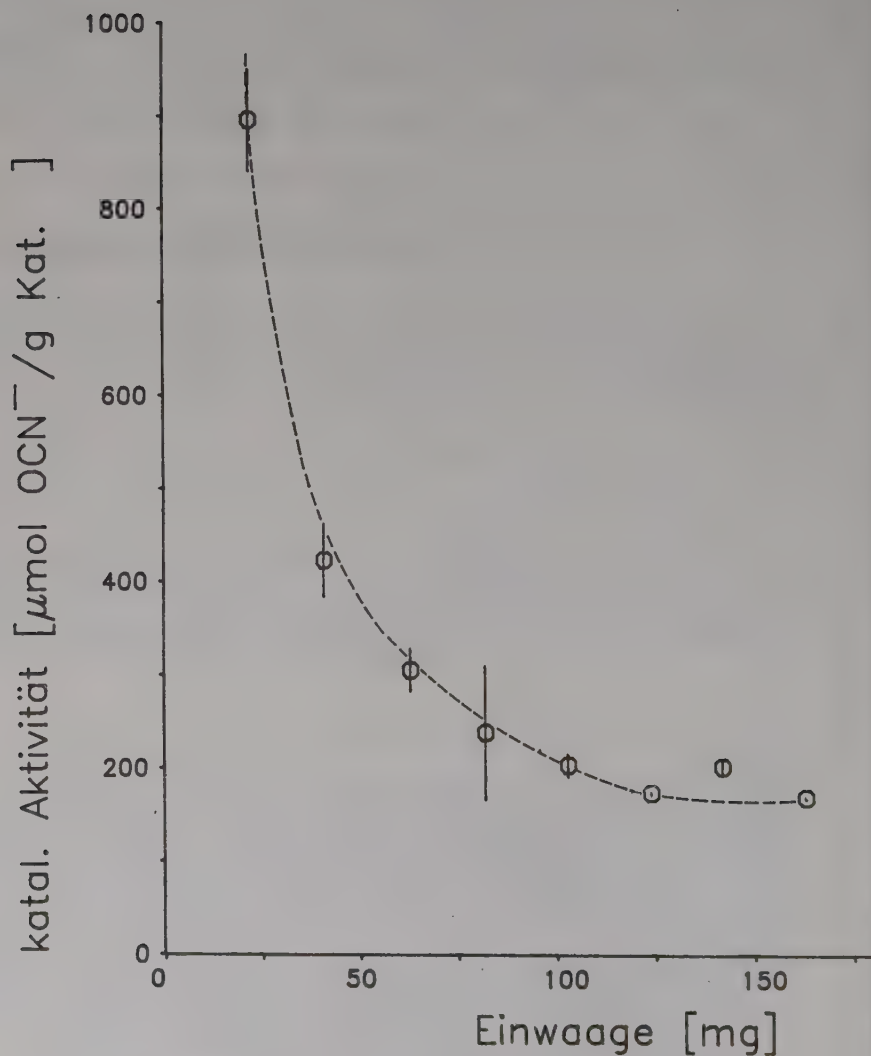
Da sehr viele Versuche auch bei der aufwendigen Analysenmethode nicht reproduzierbar waren, sobald die Katalysatoreinwaage variierte, wurden folgende Vorversuche durchgeführt:

a)

Acht verschiedene Einwaagen zwischen etwa 20 und 160 mg des Kohlenstoffs A-300 wurden mit 50 ml der KCN-Lösung versetzt und unter reiner Sauerstoffatmosphäre 22 h geschüttelt. Abb. 4.8 zeigt die Bildungsdaten auf Gramm Kohlenstoff berechnet. Die Versuche wurden dreimal durchgeführt, die eingezeichneten Fehlerbalken geben die Standardabweichungen an.

Eindeutig ist zu erkennen, daß die katalytische Aktivität pro Einheitsmenge Katalysator mit zunehmender Einwaage bei sonst gleichen Bedingungen abnimmt. Die Absolutaktivität ist bei fast allen Messungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Dafür kann es zwei Gründe geben:

Abb. 4.8 : Abnahme der spezifischen Aktivität von A-300 bei der Cyanid-Oxidation mit zunehmender Einwaage:



- die Reaktion ist - bezüglich des Übertritts des Sauerstoffs in die flüssige Phase - stark diffusionskontrolliert (vgl. Ref.[168]).
- das gebildete Cyanat bleibt gegebenenfalls am Katalysator adsorbiert.

Eine Diffusionskontrolle ist - wenn überhaupt - sicher nicht allein verantwortlich, da selbst im Falle einer total diffusionskontrollierten Reaktion die Verringerung der spezifischen katalytischen Aktivität linear mit zunehmender Katalysatoreinwaage verlaufen müßte; wie man aus der Abbildung sieht, ist das aber nicht der Fall.

Es wurde daher die Adsorption des Cyanats aus einer sehr verdünnten reinen Cyanatlösung bei verschiedenen Einwaagen bestimmt.

b)

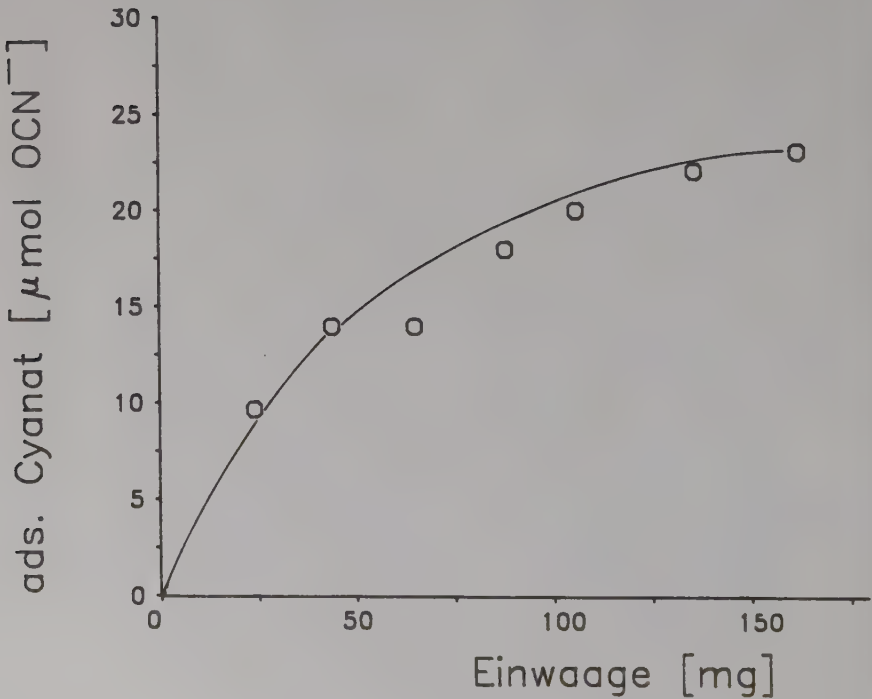
Zu 50 ml einer 0.0025 n KOCN-Lösung ($125 \mu\text{mol OCN}^-$) (KOCN von der Fa. Merck, Reinheit 98 %, Lösung mit 1.0 ml NaOH auf etwa pH 11 stabilisiert) wurden verschiedene Mengen des Kohlenstoffs A-300 (24-162 mg) gegeben, 22 h geschüttelt und nach Filtration der Restgehalt an Cyanat bestimmt.

Die adsorbierten Mengen in Abhängigkeit von der Katalysatoreinwaage sind in Abb. 4.9 dargestellt. Erstaunlicherweise scheint die adsorbierte Menge nicht linear mit der Katalysatoreinwaage zu steigen (bei Annahme eines linearen Verlaufs würde die Kurve bei einem Adsorptionswert von $8 \mu\text{mol OCN}^-$ beginnen). Selbst bei der größten Menge (162 mg) wurden nur etwa 20 % des in der Lösung vorhandenen Cyanats adsorbiert. Auch die Oberflächenbestimmung der mit wenig Wasser gewaschenen und vorsichtig im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrockneten Proben bestätigten diese Tendenz (Tab. 4.11); nach einer beträchtlichen Oberflächenabnahme bei kleinen Einwaagen wird die durch Adsorption bewirkte Oberflächenabnahme immer geringer.

Tab. 4.11: Oberfläche der verschiedenen Einwaagen von A-300 nach der Cyanatadsorption:

Einwaage [mg]	spezif.Oberfläche [m ² /g]
A-300	695
24	539
44	609
65	641
88	672
106	687
136	680
162	683

Abb. 4.9 : Cyanatadsorption an A-300 bei versch. Einwaagen:



Es kann daraus geschlossen werden, daß die Adsorption von Cyanat bei der Oxidationsreaktion zwar gering ist (die Konzentration des gebildeten Cyanats ist dort noch kleiner als bei diesen Adsorptionsversuchen), auf die bestimmbare Cyanatmenge jedoch bereits einen Einfluß haben kann.

Als Konsequenz aus diesen Beobachtungen wurde mit Katalysatoreinwaagen von 20 ± 0.1 mg in 50 ml der 0.01n KCN-Lösung gearbeitet, da hier die katalytische Aktivität noch am besten beobachtet werden konnte. In Tabelle 4.12 sind die wenigen Messergebnisse aufgeführt, die einigermaßen (Abweichung von zwei Messungen $< 20\%$) reproduzierbar waren.

Diese Resultate sind die Steigungen aus der Linearregression der Meßpunkte nach zwei, vier, sechs und acht Stunden Reaktionszeit, da hier eine befriedigende Linearität gegeben war.

Tab. 4.12: Aktivität von Kohlenstoffkatalysatoren bei der Raumtemperatur-Oxidation von Cyanid:

Katalysator	spezif. Aktivität [$\mu\text{mol/g Kat}\cdot\text{h}$]	Oberfläche [m^2/g]
A-300	43	640
A-O ₂ -400	43	820
A-NH ₃ -900 (N ₂)	130	760
Co3-300	0	96
Co3-NH ₃ -900	70	495
GAF FeCl ₃ (1.St.)		
red H ₂ 250°C*	5460	5

(*: Für die Überlassung dieses Präparats danke ich Herrn Dr. Schlögl; die Spezifikationen dieses Katalysators sind in Ref. [254] beschrieben.)

Die Ergebnisse sind als spezifische Aktivitäten pro Gramm Katalysator ausgedrückt, obgleich diese Angabe nach den obigen

Beobachtungen fragwürdig ist; für einen Vergleich der Katalysatoren ist diese Darstellung jedoch zulässig.

Die Sauerstoffbehandlung von Anthralur hatte keinen Einfluß auf die Aktivität, die Ammoniakbehandlung hingegen führte auch bei dieser Reaktion zu einer merklichen Aktivitätssteigerung, die allerdings, verglichen mit den Steigerungen bei der Methanoloxidation, relativ gering ausfällt. Auch der im Ausgangszustand völlig inaktive Ruß Co_3 erhält durch die Ammoniakbehandlung deutliche Aktivität.

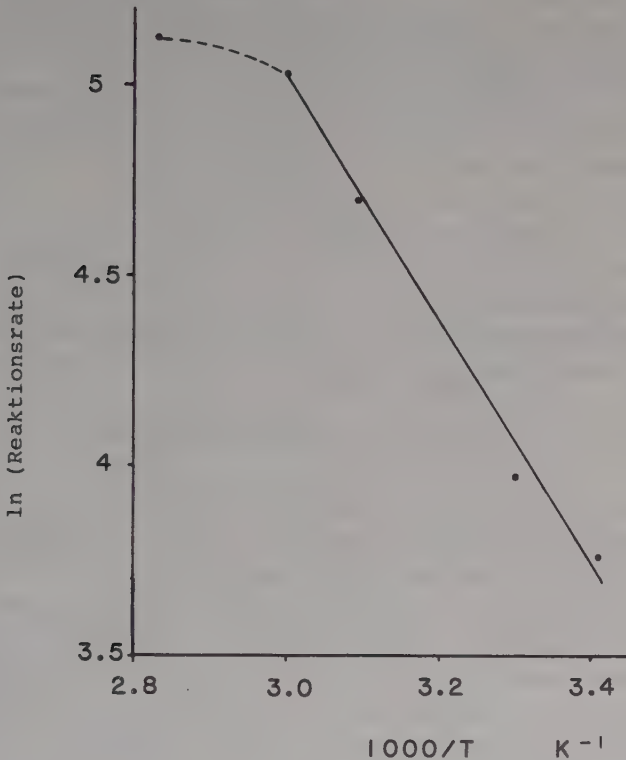
Der reduzierte Eisenchlorid-Graphit weist die etwa 40fache Aktivität des aktivsten Aktivkohlekatalysators auf. Dieses Ergebnis ist aus zweierlei Gründen interessant: zum einen bestätigt es die hohe Aktivität dieses Katalysators auch bei dieser Oxidationsreaktion (derartige Katalysatoren zeigten sich hochaktiv bei der Oxidation von schwefliger Säure [254]), zum anderen beweist der hohe Wert der Aktivität, daß eine Diffusionskontrolle, bedingt durch den Versuchsaufbau, für die oben beschriebene Abnahme der katalytischen Aktivität nicht verantwortlich sein kann, da sonst derartig hohe Aktivitäten nicht beobachtet werden könnten. Ganz offensichtlich ist die Ursache einer eventuellen Diffusionskontrolle in der Mikroporosität der Katalysatoren zu suchen, die Hauptursache dürfte jedoch in der Adsorption der Reaktionsprodukte liegen. Vermutlich ist die gemessene Aktivität an der Graphitverbindung auch deshalb so hoch, weil hier nur eine sehr geringe Oberfläche für die Adsorption zur Verfügung steht und keine Diffusionshemmung durch Mikroporen vorhanden ist.

Mit dem Kohlenstoff A-300 wurde die Aktivierungsenergie bestimmt: sie ergab sich zu 27 kJ/mol (20 bis 60°C, siehe Abb. 4.10).

Vergleicht man die erhaltenen Werte der Raumtemperaturmessungen mit den Umsatzraten einer industriellen Pilotanlage [64], so ergeben sich ähnliche Resultate:

Die durchschnittliche Entgiftungsleistung betrug mit einem nicht näher bezeichneten Aktivkohlegemisch etwa ein bis zwei kg Cyanid pro Stunde und 1000 kg Aktivkohle.

Abb. 4.10: Aktivierungsenergie der Cyanidoxidation an A-300:



Sofern dieser Vergleich zulässig ist, bedeutet dies etwa 1 bis 2 mg = 40 bis 80 μmol Cyanid pro Stunde und Gramm Katalysator. Die in dieser Arbeit gemessenen Aktivitäten liegen also in der gleichen Größenordnung.

Abschließend muß festgestellt werden, daß die Cyanidoxidation in der hier durchgeführten Form als Testreaktion für die unterschiedlich modifizierten Kohlenstoffkatalysatoren nicht geeignet ist. Zum einen sind die Analysen umständlich und sehr zeitraubend (die Auswertung eines einzigen Meßpunktes dauerte mit Filtration, Hydrolyse, Wasserdampfdestillation und Titration mindestens eine Stunde), zum anderen schränken Adsorp-

tions- und eventuell auch Diffusionseffekte an mikroporösen Kohlenstoffen die Reproduzierbarkeit sowie die Bestimmung echter spezifischer Aktivitäten stark ein. Eine Möglichkeit, die Oxidationsrate leichter zu verfolgen, wäre die Messung des Sauerstoffverbrauchs an einer Apparatur mit angeschlossener Gasbürette, wie sie für die Flüssigphasenhydrierung von Cyclohexen (siehe unten) verwendet wurde.

Die Methode hätte zwei Vorteile:

- die zeitraubende Analyse fällt weg
- das Problem der Adsorption der Reaktionsprodukte wird eliminiert.

Die gasvolumetrische Apparatur stand zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Messungen leider nicht zur Verfügung.

4.3.3 Goldadsorption aus $K[Au(CN)_2]$ -Lösungen:

Wie bereits in Kap. 1 erwähnt, werden Aktivkohlen in der Cyanidlaugerei zur adsorptiven Entfernung des Restgoldes aus $K[Au(CN)_2]$ -Lösungen verwendet [66, 67].

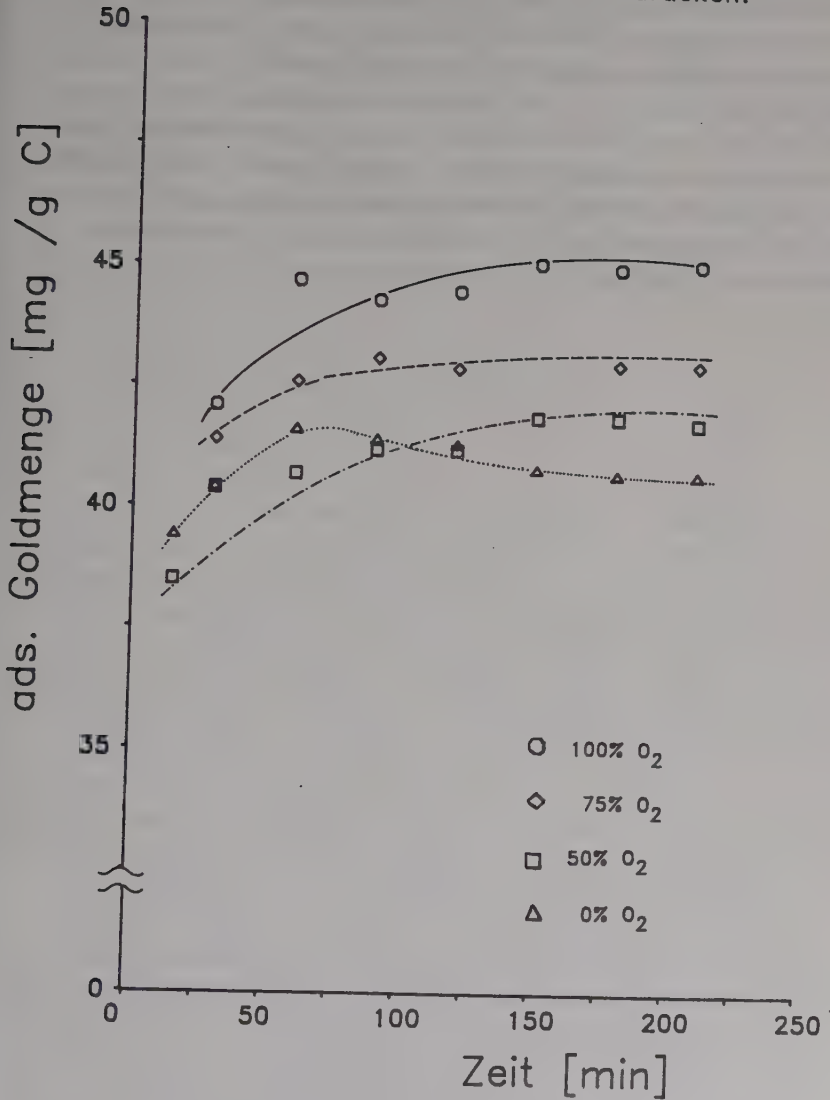
Es sollte hier festgestellt werden, ob diese Reaktion durch die Oxidation der Cyanidliganden des $Au(CN)_2^-$ -Komplexes beschleunigt wird.

Dazu wurden je 200 mg der Aktivkohle A-300 in 50 ml einer $K[Au(CN)_2]$ -Lösung (hergestellt durch Auflösen von AuCN (Fa. Degussa) mit äquimolaren Mengen KCN) eingesetzt, deren Konzentration nach folgenden Überlegungen gewählt wurde:

Es wurde in Vorversuchen festgestellt, daß bei Anwesenheit eines größeren Überschusses der Goldlösung kein Unterschied in der adsorbierten Goldmenge feststellbar war, wenn die Adsorption unter reinem Stickstoff oder reinem Sauerstoff erfolgte. Daher wurde eine Konzentration gewählt, bei der unter reiner Stickstoffatmosphäre bereits etwa 70% des in der Lösungsmenge (50 ml) vorhandenen Goldes entfernt wurden. Die Konzentration betrug 268 mg Gold pro Liter.

Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur unter permanenter Durchleitung von 90 ml/min eines Gasgemischs aus Sauerstoff und Stickstoff; sie wurde üblicherweise 3.5 Stunden verfolgt. Die Gold-Analyse erfolgte durch Atom-Absorptionsspektrometrie.

Abb. 4.11 Goldadsorption an A-300 aus einer $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Lösung bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken:



Die Ergebnisse sind in Abb. 4.11 gezeigt:

Die Goldadsorption geschieht sehr schnell, bereits nach 15 min ist der Hauptteil des Goldes adsorbiert. Unter reinem Sauerstoff wurden etwa 10% mehr Gold adsorbiert als unter reiner Inertgasatmosphäre. Die Meßwerte bei 0.5 und 0.75 atm Sauerstoff liegen zwischen diesen beiden Extremen, die Werte bei 0.25 atm Sauerstoff sind mit den Ergebnissen unter reiner Inertgasatmosphäre praktisch identisch und sind nicht eingezeichnet. Es ist aus diesen geringen Unterschieden zu erkennen, daß die Hauptreaktion sicher nicht einer Oxidation der Cyanidliganden zuzuschreiben ist, jedoch scheint diese Reaktion für die Entfernung letzter Goldmengen eine Rolle zu spielen, da die Unterschiede zwar gering, aber reproduzierbar (Fehler: $\pm 4\%$) waren.

4.4 Autoxidation von Kohlenstoff im alkalischen Medium

Die Autoxidation von Kohlenstoffen wurde bereits früher untersucht [258].

Es zeigten sich dabei deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Arten von Kohlenstoffen (Aktivkohlen, Ruße, Graphite), zudem waren die Autoxidationsraten auch merklich von der chemischen und/oder thermischen Vorbehandlung der Präparate abhängig.

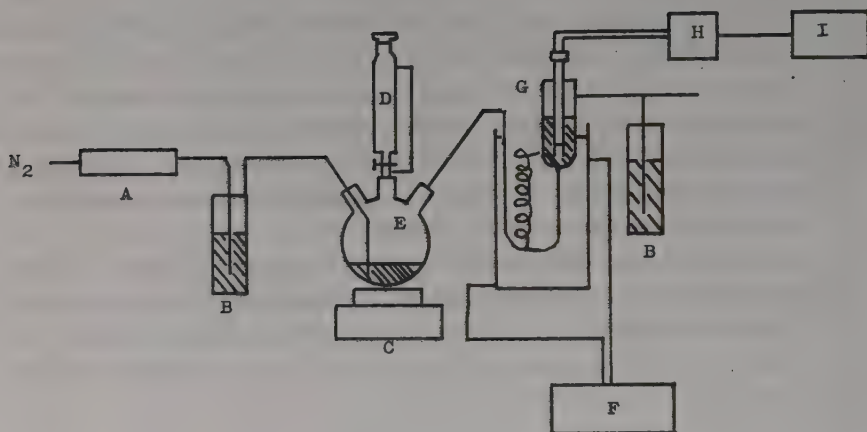
Hier sollte lediglich eine andere Analysenmethode getestet werden, außerdem sollte untersucht werden, ob bei der Autoxidationsreaktion neben CO_2 auch CO gebildet wird. Die Aktivierungsenergie der Autoxidation wurde ebenfalls bestimmt.

4.4.1 Experimentelles:

Durchführung der Autoxidation:

In einem thermostatisierten 500 ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitung und Rückflußkühler wurden 250 ml einer nahezu CO_2 -freien 0.01 n Natronlauge (hergestellt aus mehrere Tage unter reinem Stickstoff gekochtem, entionisiertem Wasser und festem NaOH (Fa. Merck, p.a.), in Schlenkkolben unter Schutzgas aufbewahrt) zum Schutz vor CO_2 unter einem Gegenstrom von 90 ml Sauerstoff/min (von CO_2 durch Überleiten über KOH befreit) eingefüllt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Der Gasausgang wurde ebenfalls mit einem mit KOH gefüllten Rohr versehen, um das Eindringen von CO_2 durch Gegendiffusion zu verhindern. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden jeweils 200 mg der Aktivkohle A-300 zugegeben und durch einen Magnetrührer suspendiert. Nach 30, 60, 120, 180 und 240 Minuten wurden 25 ml-Proben der Lösung mittels einer mit einem Glasfiltervorsatz ausgerüsteten Vollpipette entnommen und analysiert.

Abb. 4.12: Apparatur zur Bestimmung von Carbonat in NaOH:



Legende:

- A KOH-Rohr
- B Waschflaschen
- C Magnetrührer
- D Tropftrichter mit Druckausgleich
- E Dreihalskolben mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$
- F Thermostat
- G Leitfähigkeitsmeßzelle
- H Konduktometer
- I Kompensationsschreiber

Analyse:

Um die frühere, relativ umständliche Titrationsanalyse des gebildeten Carbonats zu umgehen, wurde eine Methode getestet, die auf der Verringerung der Leitfähigkeit einer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durch Ausfällung von BaCO_3 basierte. Dazu wurde eine $0.005 \text{ m Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung aus reinsten Komponenten hergestellt,

die ausschließlich unter Schutzgas gehandhabt wurde.

Die Analysenapparatur ist in Abb. 4.12 dargestellt.

Die zu analysierende Lösungsprobe wurde sofort nach der Entnahme unter CO_2 -freiem Gegenstrom von etwa 30 ml Stickstoff/min in den Tropftrichter D der Analysenapparatur eingefüllt. Nach Verschließen der Apparatur wird die Lösung in den Dreihalskolben E eingelassen, der mit 50 ml einer 2n Schwefelsäure gefüllt ist.

Das freigesetzte CO_2 wird durch den Gasstrom in die Leitfähigkeitzelle G transportiert, die mit 30 ml der 0.005 m Ba(OH)_2 -Lösung gefüllt ist. Die resultierende Leitfähigkeitsänderung wird bis zur Konstanz registriert (üblicherweise 15 bis 20 min). (Zur Gerätebeschreibung siehe Kap. 4.1). Die Eichung erfolgte mit definierten Mengen einer 0.005 m Na_2CO_3 -Maßlösung. Carbonatmengen bis zu 0.25 μmol waren mit dieser Methode bestimmbar. Vierstündige Blindreaktionen mit reiner Natronlauge zeigten keine meßbare Erhöhung des (sehr kleinen) CO_2 -Grundgehalts der Lauge.

4.4.2 Ergebnisse:

Bei diesen Messungen wurde eine frisch entgaste und ausschließlich unter Inertgas gehandhabte Probe A-300 verwendet. Diese Probe zeigte bei Blindmessungen unter Stickstoff einen nur minimalen CO_2 -Gehalt. Auf die Messung einer solchen Probe wurde Wert gelegt, da bei früheren Messungen [258] bereits das Problem des hohen CO_2 -Grundgehaltes aufgetreten war, der eine exakte Bestimmung des durch die Autoxidation bei 80°C gebildeten CO_2 erschwerte.

Die doppelte Messung einer älteren Probe der ersten Lieferung (mit einer etwas geringeren spezifischen Oberfläche von 640 statt 695 m^2/g), die ohne besondere Schutzmaßnahmen (Inertgas) aufbewahrt worden war, zeigte in guter Übereinstimmung mit früheren Resultaten eine autoxidative Aktivität von 26 ± 2 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g Kohlenstoff}$ (bestimmt aus den Meßpunkten ab einer Stunde Reaktionszeit).

Mit der frisch entgasten Probe (Lieferung 2, 695 m^2/g) zeigte sich jedoch, daß eine Linearität der CO_2 -Bildung innerhalb der

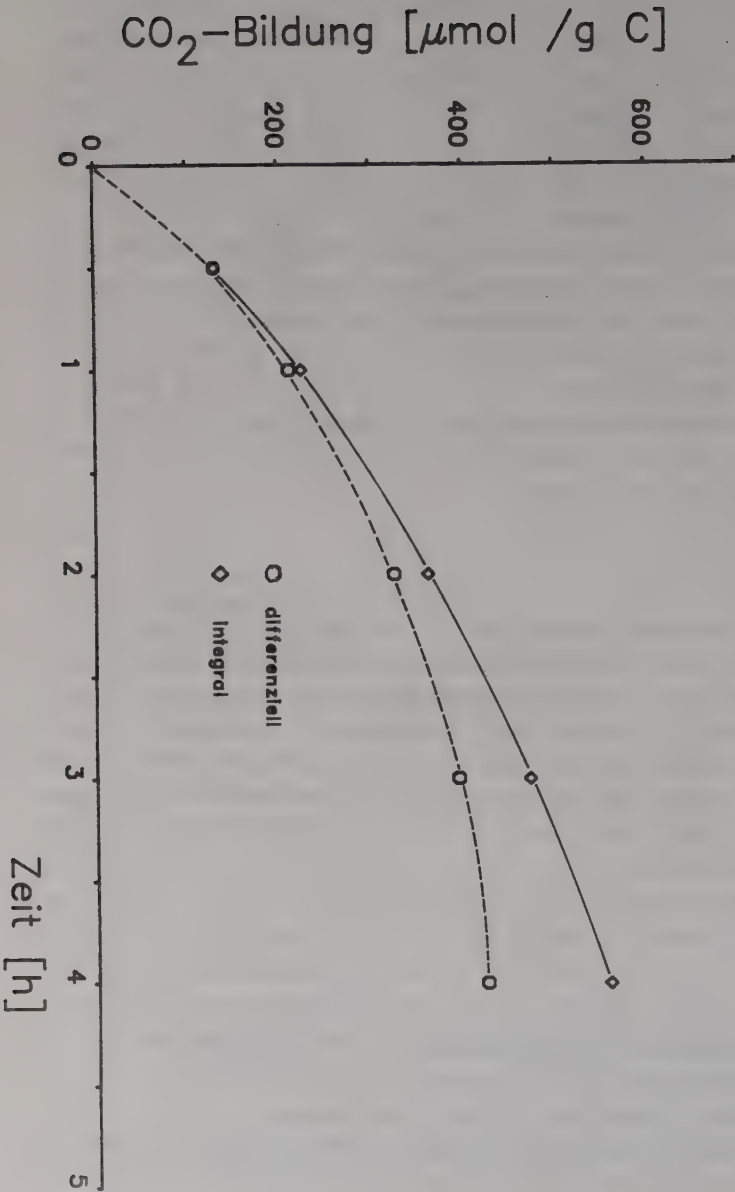


Abb. 4.13 Autoxidation von A-300 bei 80°C und pH 12:
Verschiedene Arten der Auswertung:

vier Stunden Reaktionszeit nicht mehr gegeben war; die CO_2 -Bildungsrate war während der ersten drei Stunden wesentlich stärker; erst in der Zeit zwischen drei und vier Stunden war die Bildungsrate auf etwa $30 \mu\text{mol CO}_2/\text{g Kohlenstoff und Stunde}$ abgesunken. Hier muß auch die Auswertungsmethode diskutiert werden:

Es wurden für die Analysen jeweils 25 ml-Mengen ohne Katalysator von einer anfänglichen Gesamtmenge von 250 ml Suspension abpipettiert (der Katalysator wurde nahezu quantitativ zurückgeführt). Die CO_2 -Gesamtmenge nach der ersten Abnahme ergab sich also aus dem zehnfachen Analysenwert, die des zweiten Meßpunktes aus dem neunfachen Wert und so fort. Dabei wurde das bei den vorhergehenden Meßpunkten zur Analyse entnommene Carbonat nicht berücksichtigt; addiert man diese CO_2 -Mengen zu dem jeweiligen Wert der darauffolgenden Analyse, ergeben sich deutlich höhere Werte und die Krümmung der Meßkurve wird verringert (Abb.4.13). Diese Art der Auswertung bedeutet die Erfassung der integralen CO_2 -Menge. Bei den Messungen an der frisch hergestellten und unter Schutzgas aufbewahrten Probe wurde dieses Verfahren angewendet, wobei die Aktivitäten aus den Meßwerten ab einer Stunde Reaktionsdauer berechnet wurden.

Es wurden bei Temperaturen von 80, 75, 70 und 60°C jeweils zwei Messungen durchgeführt.

Tabelle 4.13 faßt die Ergebnisse zusammen:

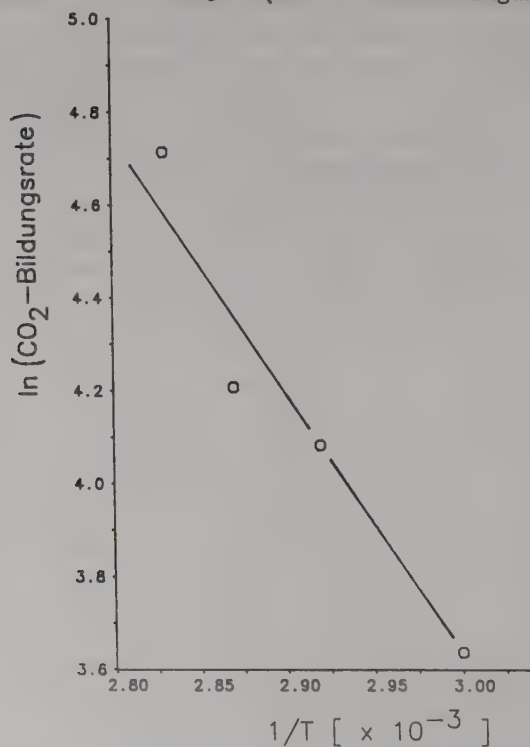
Tab. 4.13: Autoxidation von A-300 in einer 0.01n Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur [°C]	spezifische Aktivität [$\mu\text{mol CO}_2/\text{g C}\cdot\text{h}$]	Standardabweichung [μmol]
80	111.7	0.25
75	67.2	3.4
70	59.4	3.55
60	38.1	1.6*

(*: aus drei Messungen)

Die Aktivierungsenergie wurde aus diesen Werten zu 48.6 kJ/mol bestimmt (Abb. 4.14).

Abb. 4.14: Temperaturabhängigkeit der Autoxidation von A-300 (Arrhenius-Auftragung)



Nachweis der Bildung von Kohlenmonoxid:

Qualitativ erfolgte der Nachweis bei allen Messungen durch Prüfröhrchen (Fa. Draeger); hier wird CO mit I_2O_5 im schwefelsauren Medium zu CO_2 oxidiert, das Auftreten von elementarem Iod dient als Farbnachweis. Semiquantitativ wurde die CO-Bildung bei 80°C durch das Durchleiten des aus der Reaktionsapparatur austretenden Sauerstoffstroms über gelbes Quecksilberoxid, das auf einer Temperatur von 140°C gehalten wurde, bestimmt. Das CO wird zu CO_2 oxidiert und kann durch direkte Einleitung in die Nachweisapparatur (Abb.4.12) bestimmt werden. Allerdings waren für die geringen Mengen die Totvolumina so groß, daß der Nachweis nur als semiquantitativ bezeichnet werden kann:

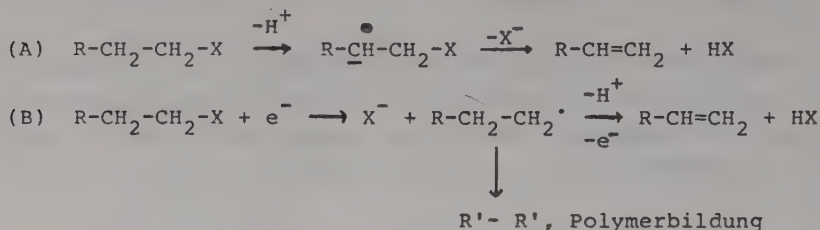
Im Vergleich zu der bei 80°C gebildeten CO_2 -Menge entstand Kohlenmonoxyd im Verhältnis 5 : 95.

Nach den bei diesen Untersuchungen gemachten Erfahrungen kann gesagt werden, daß es sich bei der konduktometrischen Methode um eine wesentlich schnellere, bequemere und auch genauere Analysenmethode als die Titrationsmethode handelt.

4.5 Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden an Kohlenstoffkatalysatoren

4.5.1 Allgemeines:

Stumpp und Rüdorff [124-126] deuteten die HBr-Bildung aus den Elementen als Akzeptorreaktion, bei der ein Elektron vom Katalysator auf ein adsorbiertes Brom-Molekül übertragen wird. Schwab und Ulrich [136] verwendeten die HCl-Eliminierung aus n-Butylchlorid als Testreaktion für verdichtete Graphite. Überträgt man die Vorstellungen von Stumpp und Rüdorff auf die Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden, so wäre neben dem (wahrscheinlicheren) E_2 -Mechanismus (A) auch ein radikalisch-ionischer Mechanismus (B) denkbar:

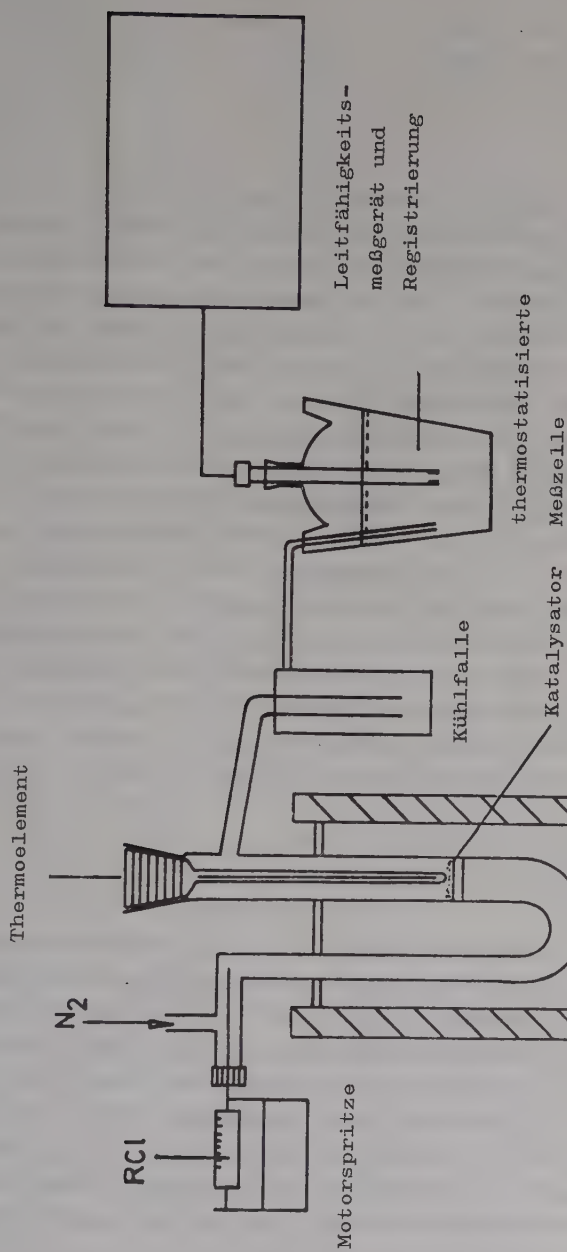


Das instabile Radikal könnte dann ebenfalls unter Rückgabe des Elektrons an den Katalysator und Abgabe eines Protons zum Alken abreagieren, sich unter Umständen jedoch auch durch Dimer- oder Polymerbildung stabilisieren; wahrscheinlicher ist eine Reaktion mit der Katalysatoroberfläche, da eine angemessene reine Alkyl-Dimerbildung zu einer nicht ausgeglichenen Elektronenbilanz führt (eine Rückgabe des Elektrons an den Katalysator muß auf jeden Fall erfolgen).

Ein solcher Mechanismus sollte jedoch von einer elektronenreicheren Katalysatoroberfläche beschleunigt werden.

Die hier beschriebenen Untersuchungen ergänzen frühere Arbeiten, bei denen bei der HCl-Eliminierung aus nButylchlorid starke Schwankungen der katalytischen Aktivität bei verschiedenen Vorbehandlungen der Kohlenstoffe auftraten [258].

Abb. 4.15: Reaktoraufbau zur Messung der Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden an Kohlenstoffen



4.5.2 Experimentelles:

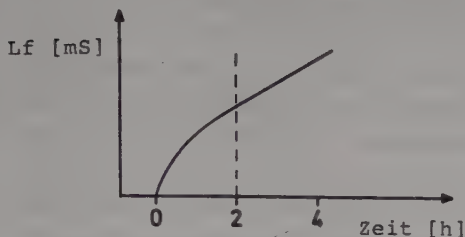
Meßprinzip:

In Abb. 4.15 ist der verwendete Versuchsaufbau dargestellt. Das Alkylhalogenid wurde mit einem konstanten Fluß von 1.2 ml/h durch eine Motorspritze in den auf Meßtemperatur gebrachten Reaktor dosiert. Das verdampfte Edukt wurde mit einem über einen mechanischen Strömungsregler (Fa. Brooks) geregelten Stickstoffstrom von 70 ± 1 ml/min über das Katalysatorbett geleitet. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem Pt-100 - Thermoelement (Fa. Technotherm) direkt im Katalysatorbett, die Regelung jedoch außerhalb des Reaktors. Organische Produkte wurden für die spätere gaschromatographische Analyse in einer Kühlfalle ausgefroren, die je nach dem verwendeten Alkylhalogenid auf -60 bis -10°C temperiert war (Isopropanol / Trockeneis-Gemisch). Die gebildeten Halogenwasserstoffe wurden in eine Leitfähigkeitszelle mit 250 ml destilliertem Wasser geleitet, in der die Leitfähigkeitszunahme gemessen und mit einem Kompensationsschreiber registriert wurde. Die Eichung erfolgte durch Zugabe definierter Mengen von 0.1 oder 1 n Maßlösungen der Halogenwasserstoffsäuren jedesmal vor Beginn der Reaktion.

Durchführung:

Etwa 100 mg des Katalysators wurden im Reaktor unter reinem Stickstofffluß auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz (ca. 15 bis 25 min) wurde mit der Zugabe des Alkylhalogenids begonnen. Nach dem Auftreten der ersten sichtbaren Leitfähigkeitsänderung wurde die Reaktion drei Stunden verfolgt. Da die Anfangsaktivitäten nicht reproduzierbar waren (meist wegen Gasblasenbildung in der Spritzenadel), wurden weder Anfangsaktivität noch Gesamtumsatz, sondern die Halogenwasserstoffbildung im Zeitraum zwischen zwei und drei Stunden als Maß für die katalytische Aktivität ausgewertet, da hier in den meisten Fällen ein linearer Anstieg der

Leitfähigkeit zu verzeichnen war:



Nach Beendigung der Reaktion wurde in Fälen, bei denen die Katalysatoroberfläche nach der Reaktion bestimmt wurde, die Spritze entfernt und bei unveränderter Temperatur etwa 20 Minuten lang reiner Stickstoff

über die Probe geleitet, um adsorbiertes flüchtiges Material zu entfernen.

Die Analyse des organischen Produktgemisches erfolgte gaschromatographisch (Gaschromatograph Perkin-Elmer Sigma 3B, Detektor FID) an einer Supelcoport SP-1000-Säule (Polyethylenglycol mit Dinitroterephthalsäure verestert, 1/8", 1.5 m), die sich in Vorversuchen noch als die geeignetste Säule für die hier beabsichtigten Untersuchungen erwiesen hatte. Es konnten hier dennoch nur semiquantitative Messungen ausgeführt werden: Eichgemische der Alkylhalogenide und des entsprechenden Alkyldimers waren zwar sehr gut trennbar, wenn die Mischungsverhältnisse in den Eichgemischen nicht allzu extrem (d.h. kleiner als 1 : 100) waren; bei sehr kleinen Konzentrationen des zugemischten Dimers lag dessen Retentionszeit jedoch immer im Bereich des auslaufenden Edukttails, so daß der vom Integrator erhaltene Zahlenwert sehr ungenau ist. Andere Säulen trennten die Substanzgemische nicht oder konnten nicht stark genug aufgeheizt werden. Dieses Problem war auch nach zahlreichen Variationen der Temperatur- und Strömungsbedingungen nicht zu eliminieren. (Schwierigkeiten dieser Art sind bekannt und können nur durch Verwendung von Kapillar-Chromatographen gelöst werden.) Auch eine temperaturprogrammierte Fahrweise lieferte keine Erfolge, da sich in diesen Fällen die Basislinie durch das Driften des FID veränderte. Qualitative Nachweise konnten jedoch geführt werden.

4.5.3. Ergebnisse und Diskussion:

4.5.3.1. HCl-Eliminierung aus n-Hexylchlorid:

Diese Reaktion wurde bei allen Katalysatoren standardmäßig bei 330°C durchgeführt. Tabelle 4.14 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse an reinem Kohlenstoff:

Tab. 4.14: Die Aktivität reiner Kohlenstoffkatalysatoren bei der HCl-Eliminierung aus n-Hexylchlorid (Reaktion bei 330°C):

Katalysator	Aktivität [$\mu\text{mol/g Kat} \cdot \text{h}$]	spezif. OF [m^2/g]		N-Gehalt [mmol N/g]
		vor Rkn	nach Rkn	
A-300	1410	695	149	0.71
A-300	1700	640	234	0.71
A-NH ₃ -900 (N ₂)	3550	760	281	1.16
A (CN) ₂ -500 *	930	511	141	2.93
A (CN) ₂ -750	640	300	65	5.95
A (CN) ₂ -900	610	240	66	3.37
A (CN) ₂ -900/Ar 900	550	342	163	2.11
A (CN) ₂ -1050/Ar 900	320	8	8	1.26
No 300	3430	1600	830	0.29
Co 3-300	490	96	77	0.21
CK 3-300	510	100	88	n.b.
TiO ₂ P 25 V-300	37000	53	45	n.b.
SiO ₂ (Aerosil)	1300	210	158	n.b.

*: Für die Überlassung der mit Dicyan behandelten Proben danke ich Herrn Vass

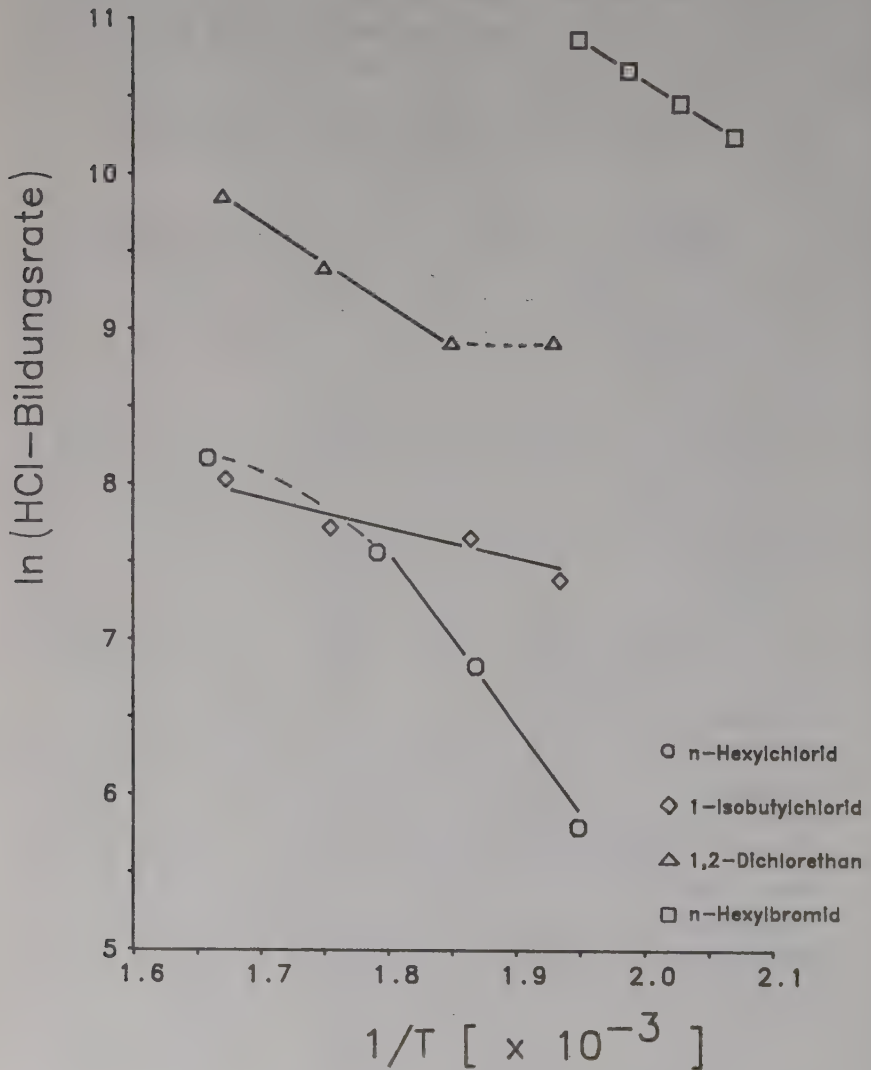
Die Ammoniakbehandlung der Aktivkohle Anthralur bewirkte eine etwa 2.5-fache Erhöhung der katalytischen Aktivität. Der aktivste der unbehandelten Kohlenstoffe war Norit BRX, Ruße (Co 3, CK 3) zeigten wesentlich geringere Aktivitäten. Titandioxid wies eine Aktivität auf, die etwa eine Größenordnung höher als die des aktivsten Kohlenstoff-Katalysators lag. Es muß hier zusätzlich bemerkt werden, daß die Aktivität des TiO_2 während der gesamten Versuchsdauer (drei Stunden) nicht merklich abnahm. Auch das Silicagel (SiO_2) zeigte eine Aktivität, die in der Größenordnung der unbehandelten Anthralurproben lag.

Die mit Dicyan bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten Anthralurproben zeigten trotz beträchtlicher Zunahme des Stickstoffgehalts in allen Fällen deutlich geringere Aktivität als der Ausgangskohlenstoff A-300, es muß jedoch auch berücksichtigt werden, daß bei diesen Proben die spezifischen Oberflächen wesentlich geringer sind.

Die gaschromatographische Untersuchung der kondensierten organischen Produkte zeigte bei den Aktivkohlen einen geringen Anteil des Alkyldimeren ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) der etwa ein Zehntel der Menge des gebildeten Hauptprodukts (1-Hexen) (also etwa ein Sechstel des umgesetzten Alkylhalogenids) ausmachte; eine relative Erhöhung beim mit NH_3 behandelten Katalysator A- NH_3 -900 konnte nicht festgestellt werden. Bei den Rußen sowie den mit Dicyan behandelten Proben war - wohl aufgrund der geringen Umsätze - kein Dimer feststellbar. Auch bei dem hochaktiven TiO_2 kam es zu keiner Dimerbildung.

Nach dreistündiger Reaktion hatte die Oberfläche der Aktivkohlen drastisch abgenommen (50 - 80%), die der Ruße und des TiO_2 jedoch nur wenig (10 - 20%). Frühere NMR-Untersuchungen der extrahierten Oberflächenprodukte bei der HCl-Eliminierung aus n-Butylchlorid [258] hatten ergeben, daß es sich bei diesen Produkten um ein aliphatisches Polymer handelte, vermutlich kommt es auch zu Reaktionen der Radikale mit der Kohlenstoffoberfläche.

Abb.4. 16: Halogenwasserstoff-Eliminierung
an verschiedenen Alkylhalogeniden
Arrhenius-Auftragungen
Katalysator: A-NH₃-900



Um weiter sicherzustellen, daß es sich bei der drastischen Oberflächenverringeringung nicht um eine bloße Blockierung der Mikroporen durch das Edukt n-Hexylchlorid handelte, wurde eine Probe des Ausgangskohlenstoffs A-300 (dieser Kohlenstoff wies nach dreistündigem Eliminierungsversuch eine auf 20% des Ausgangswertes verringerte Oberfläche auf) in dem reinen Edukt bei Raumtemperatur vier Stunden suspendiert, abfiltriert und im Stickstoffstrom bei 160° C eine Stunde getrocknet. Die anschließende Oberflächenbestimmung ergab hier eine Oberflächenverringeringung um lediglich 18%. Die Porenblockierung ist also auf Reaktionsprodukte zurückzuführen.

Die Aktivierungsenergie wurde durch Einzelmessungen bei 4 verschiedenen Temperaturen an A-NH₃-900 (N₂) bestimmt:

$$E_{A(\text{Hexylchlorid})} = 96 \pm 6 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem bereits früher für die Reaktion mit n-Butylchlorid ermittelten Wert [258].

Die Abbildung 4.16 zeigt die Arrhenius-Auftragungen für A-NH₃-900 für die verschiedenen in dieser Arbeit durchgeführten Eliminierungsreaktionen.

4.5.3.2 Die Aktivität von Kobalt-Makrozyklen auf verschiedenen Trägern:

Falls bei der HCl-Eliminierung ein Elektronenübergang vom Katalysator zum Substrat beteiligt ist, sollten planare Kobalt-Makrozyklen, die als wirkungsvolle Katalysatoren für die Reduktion von molekularem Sauerstoff bekannt sind (vgl. Kap.3.9), bei dieser Reaktion ebenfalls beschleunigend wirken.

Tab. 4.15 gibt die Resultate auf verschiedenen Trägern sowie die spezifische Aktivität pro μmol des Co-Makrozyklus nach Subtraktion des Trägerbeitrags. Für eine Beschreibung der mit den Makrozyklen belegten Katalysatoren sei auf Kap. 3.9 verwiesen.

Tab. 4.15: Katalytische Aktivität von Co-Makrozyklen auf Trägern bei der HCl-Eliminierung aus n-Hexylchlorid:

Katalysator	spezif. Aktivität	Aktivität	spezif. Oberfl.	
	[$\mu\text{mol HCl}/\mu\text{mol Co}\cdot\text{h}$]	[$\mu\text{mol}/\text{g Kat}\cdot\text{h}$]	[$\text{m}^2/\text{g Kat}$]	
			vor Rkn	nach Rkn
1. Anthralur STA:				
A-300	---	1410	695	149
A- 36 μ CoTPP	54	3350	608	145
A- 131 μ CoTPP	11	2820	561	98
A- 42 μ CoPc	20	2250	637	233
A- 13 μ CoPc	32	1830	630	210
A- 4 μ CoPc	75	1710	661	211
A-0.4 μ CoPc	---	1400	664	246
A- 42 μ CoPc red.	24	2420	563	154
A- 12 μ CoPc red.	20	1650	674	155
A- 4 μ CoPc red.	78	1720	689	167
2. Norit BRX:				
No 300	---	3430	1600	830
No 38 μ CoTPP	146	8970	1448	1350
No 106 μ CoTPP	66	10400	1100	909
No 104 μ CoPc	26	6140	1399	1176
No 31 μ CoPc	36	4560	1495	1260
No 10 μ CoPc	---	2690	1584	1182
No 1 μ CoPc	---	1850	1600	1269
No 104 μ CoPc red.	66	10300	1406	1176
No 32 μ CoPc red.	16	3930	1494	1180
No 11 μ CoPc red.	---	3210	1620	1204
3. Norit CA 1:				
No CA1 300	---	1360	1362	782
No CA1 35 μ CoTPP	49	3410	1262	859
No CA1 133 μ CoPc	18	5460	1006	816
No CA1 29 μ CoPc	39	4240	1260	1009
No CA1 10 μ CoPc	145	4558	1225	748
No CA1 1 μ CoPc	830	3940	1242	1030

Tab. 4.15 (Fortsetzung):

Katalysator	spezif. Aktivität	Aktivität spezif. Oberfl.		
	[$\mu\text{mol HCl}/$ $\mu\text{mol Co}\cdot\text{h}$]	[$\mu\text{mol}/[\text{m}^2/\text{g Kat}]\cdot\text{h}$]	vor Rkn	nach Rkn
4. Corax 3:				
Co3 300	---	490	96	77
Co3 20 μ CoTPP	---	380	74	76
Co3 36 μ CoTPP	---	179	78	77
Co3 4.5 μ CoPc	---	181	78	73
Co3 1.4 μ CoPc	---	258	79	78
Co3 0.5 μ CoPc	---	216	78	77
Co3 4.5 μ CoPc red.	---	142	83	79
Co3 1.4 μ CoPc red.	---	296	96	92
Co3 0.4 μ CoPc red.	---	157	83	83
5. CK 3:				
CK3 300	---	510	100	88
CK3 21 μ CoTPP	---	218	97	92
CK3 34 μ CoTPP	---	188	87	88
CK3 5.6 μ CoPc	---	416	88	88
CK3 1.5 μ CoPc	---	436	90	90
CK3 0.5 μ CoPc	---	418	90	90
CK3 5.6 μ CoPc red.	---	217	95	88
CK3 1.5 μ CoPc red.	---	142	85	81
CK3 0.5 μ CoPc red.	---	131	96	95
6. TiO_2 P 25 V:				
TiO_2 -300	---	37100	53	45
TiO_2 11 μ CoTPP	1650	55200	44	42
TiO_2 3.8 μ CoPc	1970	44600	50	44
TiO_2 1.1 μ CoPc	8550	46500	49	42
TiO_2 0.4 μ CoPc	44300	54800	50	51
7. SiO_2 :				
SiO_2 200	---	1330	218	158
SiO_2 15 μ CoPc	---	413	195	192
SiO_2 4.6 μ CoPc	---	275	201	200
SiO_2 1.5 μ CoPc	---	342	201	200

Es zeigt sich, daß die Belegung der Aktivkohlen mit den Kobalt-Makrozyklen zu deutlichen Aktivitätssteigerungen führt, wenn die Belegungsmengen eine bestimmte Grenze nicht unterschreiten. Fast immer ist zu beobachten, daß die spezifische Aktivität pro μmol des Makrozyklus mit sinkender Belegungsmenge zunimmt. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die bessere Dispersion bei kleineren Belegungsmengen zurückzuführen. Auf den Rußen sowie auf SiO_2 wirken die Makrozyklen in keinem Fall aktivierend. Die gemessenen Aktivitäten sind immer deutlich niedriger als die der Ausgangsprodukte. Bei der gaschromatographischen Analyse ergab sich jedoch auch bei den durch die Makrozyklen aktivierten Aktivkohlen keine Erhöhung des sehr geringen Dimerenanteils. Die relativ stärkste Aktivierung zeigten kleine Mengen der Makrozyklen auf TiO_2 . Die Werte für die spezifischen Aktivitäten liegen etwa ein bis zwei Größenordnungen über denen der Kohlenstoffpräparate.

4.5.3.3. HCl-Eliminierung aus 1-Isobutylchlorid und 1,2-Dichlorethan:

Die Aktivität einiger Katalysatoren wurde auch für diese Substanzen ermittelt; die Reaktionstemperatur betrug in beiden Fällen 330°C .

Tab. 4.16: HCl-Eliminierung aus 1-Isobutylchlorid:

Katalysator	Aktivität [$\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$]	N-Gehalt [mmol N/g]	spezif. OF	
			[m^2/g]	
			vor Rkn	nach Rkn
A-300	2580	0.71	695	527
A-N ₂ -950	3680	0.19	740	658
A-NH ₃ -900 (N ₂)	4090	1.16	760	677
A-NH ₃ -900 (NH ₃)	4980	2.49	868	722

Die Aktivierungsenergie, bestimmt aus Einzelmessungen an A-NH₃-900 (N₂), betrug 18 ± 1 kJ/mol (Diagramm Abb. 4.16). Die Oberflächenabnahme war hier nach drei Stunden Reaktionszeit deutlich geringer als bei der Reaktion mit n-Hexylchlorid (maximal 24% bei A-300).

Die gaschromatographische Untersuchung gab keine Hinweise auf schwererflüchtige Produkte.

Auch in diesem Falle zeigt sich eine Erhöhung der Aktivität durch die NH₃-Behandlung. Allerdings führt die Hochtemperaturbehandlung unter Inertgas (A-N₂-950) hier ebenfalls zu einer beträchtlichen Aktivitätserhöhung. Bei dieser Reaktion dürfte also die Basizität des Katalysators einen deutlichen Einfluß haben.

Reaktion mit Dichlorethan:

Die gaschromatographische Analyse zeigte neben dem Edukt nur das Vinylchlorid, eine weitere Dehydrohalogenierung zum Acetylen findet also nicht statt.

Tab. 4.17: HCl-Eliminierung aus 1,2-Dichlorethan:

Katalysator	Aktivität [μmol/g·h]	N-Gehalt [mmol N/g]	spezif. OF [m ² /g]	
			vor Rkn	nach Rkn
A-300	4000	0.71	695	616
A-NH ₃ -900 (N ₂)	18900	1.16	760	686
No-300	3320	0.29	1600	1380
TiO ₂ P 25 V	1970	n.b.	53	42

Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion, ebenfalls bestimmt an A-NH₃-900 (N₂), ergab sich zu 44 ± 3 kJ/mol (Abb. 4.16). Es zeigte sich hier eine starke Aktivierung des Anthralurs durch die Ammoniakbehandlung bei 900°C.

Interessant ist hier der zeitliche Verlauf der Aktivität:

Während bei den gemessenen Kohlenstoffen im Gegensatz zu allen anderen Eliminierungsreaktionen keinerlei Aktivitätsabnahme

mit zunehmender Reaktionszeit zu beobachten war, sank die Aktivität des TiO_2 innerhalb der ersten zwei Stunden auf etwa 15% des Anfangswertes. Möglicherweise inhibiert die Kohlenstoffoberfläche die Polymerisation des gebildeten Vinylchlorids, während sie auf der TiO_2 -Oberfläche gefördert wird.

4.5.3.4. Messungen an n-Hexylbromid und n-Butylchlorid:

Die Reaktion mit n-Butylchlorid wurde gewählt, um gleichzeitig auch frühere Messungen [258] mit dieser Substanz zu überprüfen, die mit einer wesentlich einfacheren Reaktorkonstruktion durchgeführt wurden; es war ferner bei den bei dieser Reaktion vermessenen Katalysatoren die Anzahl der sauren und basischen Oberflächengruppen bestimmt worden, um die katalytischen Eigenschaften mit diesen Charakterisierungsmerkmalen korrelieren zu können.

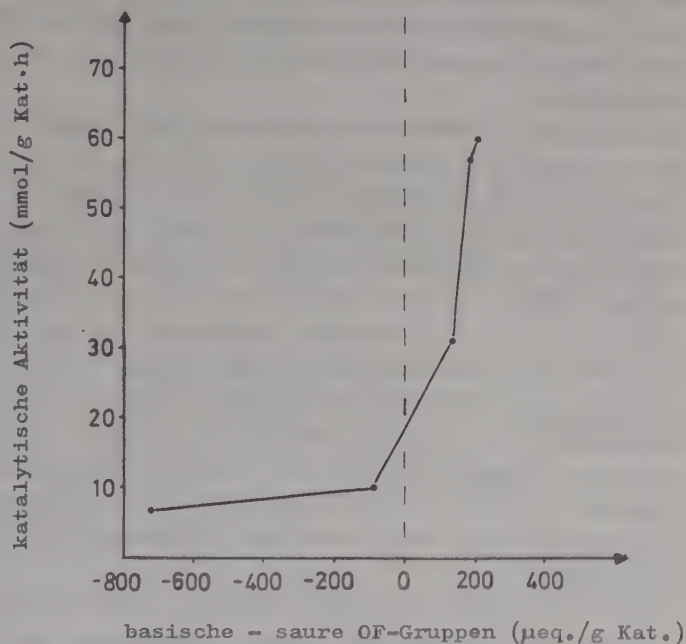
Da die HBr-Eliminierung wesentlich leichter erfolgte als die HCl-Eliminierung, wurde die Reaktionstemperatur für die HBr-Eliminierung auf 250°C gesenkt.

Tab. 4.18: Halogenwasserstoffeliminierung aus n-Hexylbromid (250°C) und an n-Butylchlorid (330°C):

Katalysator	A_{C6Br}	A_{C4Cl}	OF			saure	bas.
	$[\mu\text{mol HX}/\text{g Kat}\cdot\text{h}]$		vor Rkn	nach C6Br	nach C4Cl	Gruppen [$\mu\text{eq.}/\text{g}$]	
A-300	9810	1860	695	471	465	220	140
A-O ₂ -400	6680	2350	820	635	662	800	80
A-H ₂ /N ₂ -900	31000	1980	754	589	594	65	206
A-H ₂ /NH ₃ -900	56900	3680	939	685	698	105	300
A-NH ₃ -900 (NH ₃)	59900	3780	868	653	650	105	318
GAF-FeCl ₃							
red. H ₂ 250	32500	7510	5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Korreliert man die Aktivität mit der Differenz zwischen basischen und sauren Oberflächengruppen, so zeigt sich bei der HBr-Eliminierung eindeutig, daß die Aktivitätssteigerungen mit einer Erhöhung der Oberflächenbasizität einhergehen (Abb.4.17).

Abb. 4.17: Korrelation der katalytischen Aktivität bei der HBr-Eliminierung aus n-Hexylbromid mit der Differenz aus basischen und sauren Oberflächengruppen:



Betrachtet man hingegen die Ergebnisse der HCl-Eliminierung aus n-Butylchlorid, erfolgt eine deutliche Aktivierung erst bei Anwesenheit von Ammoniak während der Temperaturbehandlung. Die Oberflächenabnahme betrug in beiden Fällen nach dreistündiger Reaktion etwa 30% (bei A-300), die Reaktionsprodukte der HBr-Eliminierung blockieren die Porenstruktur also insgesamt weniger als bei der analogen Reaktion aus n-Hexylchlorid (siehe dort). Allerdings führte die ebenfalls durchgeführte

Untersuchung der Oberflächenabnahme nach vierstündiger Adsorption von Hexylbromid aus flüssiger Phase (gleiche Durchführung wie mit n-Hexylchlorid, siehe dort) ebenfalls zu einer geringeren Oberflächenabnahme (12%).

Eine Dimerbildung konnte bei der Reaktion mit Hexylbromid nicht nachgewiesen werden. Für die HBr-Eliminierung wurde die Aktivierungsenergie, wiederum an A-NH₃-900, mit Einzelmessungen bestimmt: $E_A = 62 \pm 1$ kJ/mol (Abb. 4.16).

Der reduzierte Eisenchloridgraphit war bei beiden Reaktionen sehr aktiv; während er jedoch bei der HBr-Eliminierung im Vergleich zu den anderen Katalysatoren eine Mittelstellung einnahm, war er bei der HCl-Eliminierung der mit Abstand aktivste Katalysator.

Interessante Eigenschaften zeigte die mit Sauerstoff behandelte Aktivkohle A-O₂-400 (diese Probenart war bei derartigen Reaktionen noch nicht gemessen worden): Während dieser Katalysator bei der HBr-Eliminierung am inaktivsten war und sich in die Korrelation mit den basischen Oberflächengruppen einfügte, zeigte er bei der HCl-Eliminierung zum einen die höchste Aktivität der nicht mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffe (außer der Intercalationsverbindung), zum anderen wies dieser Katalysator bei der HCl-Eliminierung die mit Abstand höchste Anfangsaktivität (innerhalb der ersten 10 min) auf, die jedoch sehr rasch abnahm (alle in den Tabellen angegebenen Aktivitätswerte wurden ja nach zweistündiger Reaktionszeit bestimmt). Diese Beobachtung kann folgendermaßen erklärt werden:

Die HBr-Eliminierung wird bei 250°C gemessen, die HCl-Eliminierung bei einer um 80°C höheren Temperatur. Aus den TPD-Spektren (Kap. 3.11) ist ersichtlich, daß der mit Sauerstoff behandelte Anthralur eine sehr starke Desorption von CO₂ in diesem Temperaturbereich aufweist. Beim Aufheizen des Reaktors unter Inertgas werden natürlich ebenfalls die Oberflächenoxide zersetzt und es entstehen bei 330°C in höherem Maße ungesättigte Zentren als bei 250°C.

Offensichtlich läuft die Eliminierungsreaktion an derartigen Zentren bevorzugt ab, jedoch werden diese im Laufe der Reaktion sehr schnell blockiert.

Der Vergleich der Absolutwerte mit früheren Resultaten zeigt, daß die Aktivität vergleichbarer Katalysatoren bei den hier beschriebenen Messungen wesentlich höher ist.

Dies liegt zum einen am wesentlich effektiveren Reaktoraufbau, zum anderen an der viel direkteren Temperaturkontrolle: Hier wurde die Temperatur direkt im Katalysatorbett gemessen, die Temperaturangaben der früheren Messungen bezogen sich auf die Ofentemperatur. Da zwischen Reaktorbett und Ofen bei der hier verwendeten Anordnung von außen nach innen ein negativer Temperaturgradient von bis zu 40°C festgestellt wurde, sind die Unterschiede verständlich.

4.5.4 Zusammenfassung:

Über die Beteiligung eines radikalionischen Mechanismus bei den Eliminierungsreaktionen kann nach den bisherigen Untersuchungen keine klare Aussage getroffen werden.

Für die Beteiligung eines solchen Mechanismus sprechen folgende Punkte:

- die HCl-Eliminierung wird durch Kobalt-Makrozyklen auf der Kohlenstoffoberfläche beschleunigt.
- reduzierter Eisenchlorid-Graphit zeigt die höchste Aktivität bei der Eliminierung aus n-Butylchlorid.
- zumindest bei den n-Alkylchloriden lassen sich kleine Mengen des Alkyl-Dimers feststellen.
- die Oberfläche wird durch schwerflüchtige Reaktionsprodukte blockiert, besonders stark im Falle des n-Hexylchlorids.

Für das Überwiegen eines Säure-Base-Mechanismus gibt es folgende Argumente:

- wenn das Auftreten von Alkyldimeren beobachtet wird, lassen sich die Mengen nicht mit der Aktivität korrelieren; trotz deutlicher Aktivitätserhöhung durch die Kobalt-Makrozyklen ließ sich keine Erhöhung des Dimerenanteils feststellen.
- die Polymerbildung auf der Oberfläche kann ebenso durch die Polymerisation des gebildeten Alkens hervorgerufen werden.

- im Falle des (verzweigten) Isobutylchlorids und des n-Hexylbromids steigt die Aktivität mit zunehmender Basizität der Oberfläche: zumindest bei diesen Substanzen dürfte ein reiner Säure/Basen-Mechanismus verantwortlich sein.
- das Auftreten eines n-Alkyl-Radikals ist thermodynamisch sehr unwahrscheinlich.

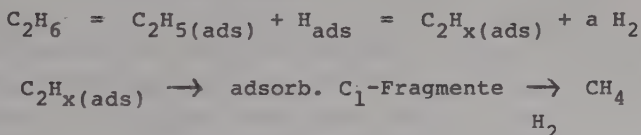
4.6 Ethan-Hydrogenolyse an Metall-Kohlenstoff-Katalysatoren

4.6.1 Einleitung:

Die Hydrogenolyse von Kohlenwasserstoffen an Übergangsmetall-Katalysatoren dient in der Katalyseforschung oft als Testreaktion.

Einen Überblick über die Arbeiten bis etwa 1972 gibt Sinfelt [262]. Die bis dahin gewonnenen Erkenntnisse sollen im folgenden kurz zusammengefaßt und um einige neuere Aspekte ergänzt werden.

Mechanistisch wird die Ethanhydrogenolyse durch eine dehydrierende Chemisorption des Kohlenwasserstoffs auf der Metalloberfläche eingeleitet. An dieser dehydrierten Oberflächenspezies erfolgt dann die Spaltung der C-C-Bindung. Die an der Metalloberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoff-Radikale werden dann in einem letzten Schritt hydriert und desorbiert:



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Spaltung der C-C-Bindung angenommen, da bei der Chemisorption von Kohlenwasserstoffen an Metalloberflächen bereits weit unterhalb der für die Hydrogenolyse notwendigen Temperaturen Wasserstoffentwicklung beobachtet wird.

Die Reaktionsraten werden allgemein durch Erhöhung des H_2 -Partialdrucks im Reaktandengas stark gemindert (Für Ni, Rh, Pd und Pt ist die Reaktionsrate ungefähr umgekehrt proportional zum Quadrat des H_2 -Partialdrucks [263]). Dies erklärt sich aus der Konzentrationsabnahme der C_2H_x -Spezies an der Katalysatoroberfläche.

Der Vergleich verschiedener Übergangsmetalle ergab eine Variation der katalytischen Aktivität über mehrere Größenordnungen selbst innerhalb gleicher Gruppen des Periodensystems. Beson-

ders stark waren die Unterschiede bei den Metallen der zweiten (Ru, Rh, Pd) und dritten Übergangsmetall-Reihe (Os, Ir, Pt) in der 8. Gruppe des Periodensystems. Die Aktivitätsabfolge war (für dispergierte Metalle auf SiO_2 -Trägern bei 205°C) in der zweiten Reihe $\text{Ru} > \text{Rh} \gg \text{Pd}$, in der dritten Reihe $\text{Os} > \text{Ir} \gg \text{Pt}$ [263 -266]. Der Vergleich der Metalle Pt und Pd ergab $\text{Pt} \geq \text{Pd}$.

Für die in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersuchten Metalle Rh, Pt und Pd wurden folgende Aktivierungsenergien gemessen [263]:

Rh: 176 kJ/mol, Pt: 226 kJ/mol Pd: 243 kJ/mol.

Die großen Aktivitätsunterschiede konnte Sinfelt mit den elektronischen Eigenschaften der Metalle korrelieren:

Mit zunehmenden d-Orbitalanteil der metallischen Bindung erhöht sich die Aktivität sehr stark. Die Interpretation mußte jedoch bei Berücksichtigung der ersten Übergangsmetallreihe der 8. Gruppe (Fe, Co, Ni) eingeschränkt werden: Trotz deutlich geringerem d-Charakter der Metallbindung zeigten diese Elemente Aktivitäten, die mit Metallen der zweiten und dritten Reihe, die einen hohen d-Anteil an der metallischen Bindung besitzen, vergleichbar waren. Daraus wurde klar, daß dieser Faktor allein nicht bestimmend ist.

Der Vergleich mit anderen Reaktionen (Hydrierung, Dehydrierung) zeigte, daß die für die Hydrogenolyse gemachten Korrelationen nicht auf andere Reaktionen unter Wasserstoffbeteiligung anwendbar sind, außerdem treten bei Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen bei weitem keine so drastischen Aktivitätsunterschiede auf. Hydrierungsreaktionen zeigen auch keine deutliche Abhängigkeit der spezifischen Aktivität (Aktivität pro Einheits-Metalloberfläche) vom Dispersionsgrad der Metalle [267-269]. Für vergleichende Untersuchungen der Unterschiede zwischen einzelnen Metallen ist die Ethanolhydrogenolyse (bzw. Hydrogenolyse-Reaktionen allgemein) wegen ihrer Empfindlichkeit die bei weitem geeignetste Reaktion.

Die spezifischen Aktivitäten zeigen jedoch auch deutliche Abhängigkeit von anderen Parametern. Während bei Hydrierungs-

reaktionen die Umsätze proportional zur eingesetzten Metalloberfläche sind (die Teilchengrößen spielen also kaum eine Rolle), bemerkten Yates und Sinfelt [263, 270] bei ihren auf SiO_2 dispergierten Rhodium-Katalysatoren, daß die spezifische Aktivität bei Hydrogenolysereaktionen von der Metallteilchengröße abhängig ist. Bei Dispersionen um 50% zeigte sich ein Maximum der spezifischen Aktivität, während bei schlechteren Dispersionen die Aktivität stark abnahm. Das ließ auf eine Beeinflussung der Reaktionsrate durch strukturelle Faktoren schließen. Die gleichen Beobachtungen waren auch an Ni-Katalysatoren gemacht worden [271]. In einer jüngst erschienenen Arbeit untersuchten Lee und Schmidt [272] den Einfluß von Struktureffekten auf die Ethan-Hydrogenolyse an einem Rh/SiO_2 -Katalysator. Sie unterzogen den selben Katalysator verschiedenen Oxidations- und Reduktionszyklen und beobachteten den Einfluß dieser Behandlungen auf die Morphologie und Oberflächeneigenschaften der Rh-Partikel mit Hilfe von XPS- und TEM-Studien. Sie stellten an ein und demselben Katalysator Aktivitätsänderungen bis zu zwei Größenordnungen fest und führten die Unterschiede auf morphologische Änderungen in Art und Verteilung der aktiven Zentren auf der Metalloberfläche zurück. Außerdem waren die Veränderungen bei aufeinanderfolgenden Reduktions-/Oxidationszyklen reversibel. Bond und Hierl [273] stellten an Pd auf Phillips-Katalysatoren ($\text{Cr}^{2+}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren) ebenfalls eine starke Abnahme der spezifischen Aktivität mit zunehmender Teilchengröße fest. Der Einfluß des Trägers scheint ebenfalls eine Rolle zu spielen:

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über den SMSI-Effekt an TiO_2 (vgl. z.B. Ref. [275, 276]) dispergierten Ko und Garten [274] die Übergangsmetalle der 8. Gruppe auf TiO_2 -Trägern und reduzierten die Metalle bei 500°C . Sie stellten im Vergleich zu den von Sinfelt [262, 263] gegebenen Daten eine Desaktivierung fest, die teilweise mehrere Größenordnungen betrug. Außerdem war die Abfolge der spezifischen Aktivität der Metalle eine völlig andere als die von Sinfelt auf den SiO_2 -Trägern feststellte.

Oberflächenverunreinigungen können ebenfalls einen starken Einfluß ausüben. Wang et al. [277] beobachteten auf einem mit Rhodium belegten hochreinen MgO-Träger keine Aktivitätsunterschiede nach Reduktion des Metallsalzes bei 250 und 500°C; wurden weniger reine Träger verwendet, ergaben sich hier jedoch Unterschiede von zwei Größenordnungen, wobei die bei höherer Temperatur reduzierten Proben wesentlich inaktiver waren.

Einen weiteren interessanten Aspekt lieferten Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten des Ethans [278, 279]: Werden die Aktivitäten der Metalle der 8. Gruppe mit der Adsorptionsstärke des Ethans (ausgedrückt als der Anteil des irreversibel chemisorbierten Ethans nach der Desorption bei einer um 100 K höheren Temperatur als bei der Adsorption, vgl. Ref.[278]) an diesen Metallen korreliert, stellt sich heraus, daß maximale Aktivitäten erreicht werden, wenn das Ethan weder zu stark noch zu schwach adsorbiert wird. Mittlere Werte der Adsorptionswärmen innerhalb der 8. Gruppe gehen mit den höchsten beobachteten Aktivitäten einher (Vulkan-Kurve).

4.6.2. Experimentelles:

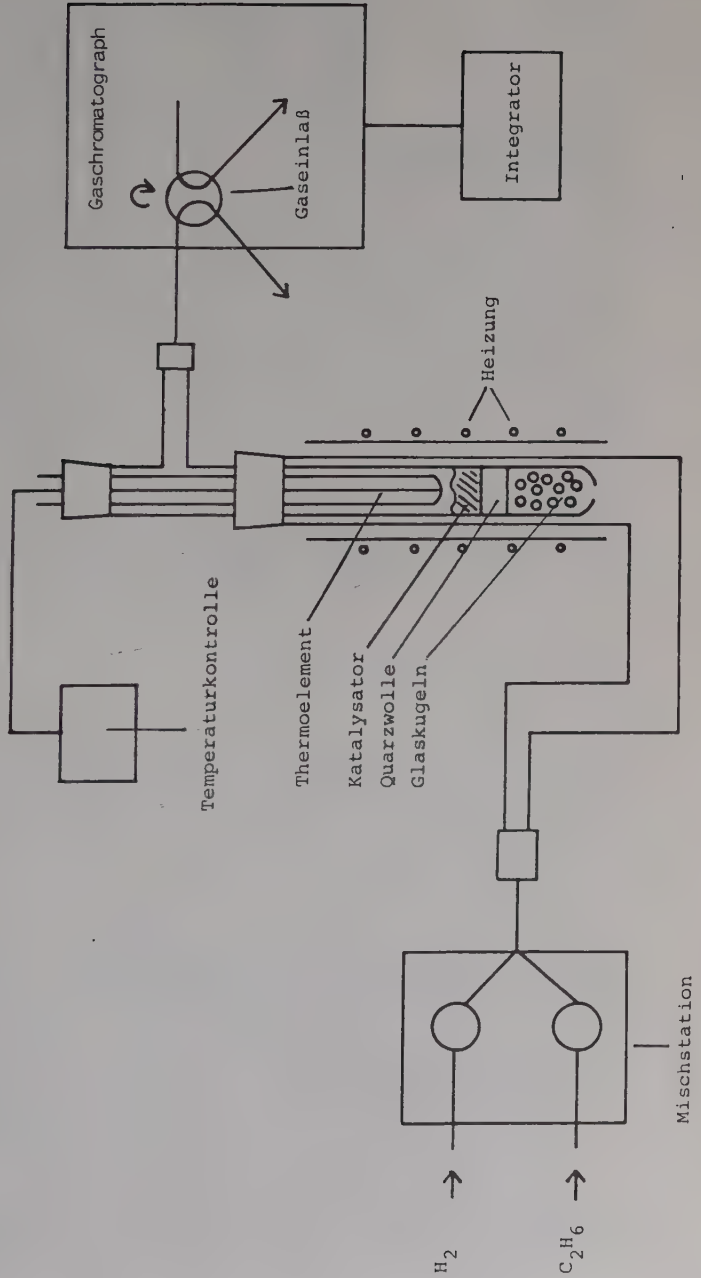
Der Reaktoraufbau ist in Abb. 4.18 dargestellt.

Sämtliche Glas-Metall-Übergänge sowie Schlauchanschlüsse bestanden aus Swagelok-Rohrverschraubungen; alle trennbaren Verbindungen waren fettfrei mit Teflon gedichtet.

Über eine Mischeinheit mit Massenfluß-Reglern wurden Wasserstoff (99.999%) und Ethan (99.97%) im konstanten Verhältnis über die Probe im Duranglas-Reaktor geleitet. Durch Injektion an einem Gaseinlaßventil wurden gaschromatographisch (GC-Typ: Perkin-Elmer Sigma 3B, Säule: Supelco Porapak Q, 1/8", 1.5 m, Detektor: FID) 0.1 ml-Proben des Produktgemischs analysiert und mit einem elektronischen Integrator (Typ CR 3A, Fa. Shimadzu) ausgewertet.

Durch Vorversuche wurden folgende Parameter festgelegt, die bei allen Versuchen übereinstimmen:

Abb. 4.18: Reaktoraufbau für die Ethanhydrogenolyse



Katalysatoreinwaage: 50 mg

V_H : 14.51 ± 0.01 ml/min

V_{Eth} : 11.81 ± 0.01 ml/min

Säulentemperatur GC: 120°C

Versuchsdurchführung:

50 mg des jeweiligen Katalysators wurden im Reaktor im reinen Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur ($220 - 250^\circ\text{C}$) aufgeheizt. Nach Stabilisierung der Temperatur wurde Ethan im oben angegebenen Verhältnis zugemischt und in bestimmten Zeitabständen Proben des Produktgemischs analysiert. Nach den Vorversuchen (siehe unten) stellte sich heraus, daß die Pd-Katalysatoren anfangs eine starke Aktivitätsabnahme zeigten, daher wurde in den späteren Versuchen auf genaue Zeitkontrolle bei der Probenanalyse geachtet. Aktivierungsenergien wurden ausschließlich in Richtung abnehmender Temperatur gemessen, wobei bei den mit Pd belegten Proben erst nach 90 min Reaktionszeit die Meßpunkte in genau fünfminütigen Abständen erfaßt wurden.

Diskussion der Fehlerquellen:

Da bei dieser Reaktion teilweise drastische Aktivitätsunterschiede beobachtet wurden, muß an dieser Stelle eine etwas differenziertere Fehlerdiskussion vorgenommen werden:

A) Fehler der Reproduzierbarkeit:

a) Messungen mit Umsätzen über 0.05 %:

Bei der Wiederholung von Messungen ergaben sich Abweichungen von 10 bis 20%; dieser relativ hohe Fehler ist auf folgende Ursachen zurückzuführen:

- Die Ethanhydrogenolyse erfordert - verglichen mit anderen heterogen katalysierten Reaktionen - auch bei sehr aktiven Katalysatoren eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Das hat eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Umsatzraten zur Folge. Nun konnte zum einen die Reaktortemperatur nur auf ± 1 K genau geregelt werden, zum anderen bedingte die nicht

exakt reproduzierbare Katalysatorposition im Reaktor (Glas-kugeln und Quarzwolle als Halterung) vermutlich leicht variierende Temperaturgradienten in der Katalysator-schüttung.

- Das Reaktionsgas passierte nach Verlassen des Reaktors das pneumatische System des Gaseinlaß-Ventils; dieses System war mit Rohrleitungen ausgestattet, die einen Innendurchmesser von 0.5 mm hatten. Dadurch stellte das Gaseinlaßventil einen Strömungswiderstand dar, der immer zu einem leichten Überdruck im Reaktor führte. Gelangen nun nach dem Einbringen des Katalysators beim Zuschalten des Gasstroms kleinste Partikel in das Gaseinlaß-System, könnten sie durchaus leichte Änderungen des Reaktor-Innendrucks bewirken. Diese Änderungen dürfte wohl auch Auswirkungen auf die gemessenen Umsatzraten haben.

b) Umsätze unter 0.05 %:

Bei Proben mit derart geringen Umsätzen gelten die oben erwähnten Punkte natürlich auch, es kommt jedoch noch ein weiteres Problem dazu:

Der elektronische Integrator benötigt zur Auswertung der Substanzpeaks einen Standardwert für das Grundrauschen des Flammenionisationsdetektors. Dieser Wert muß bei jeder neuen Inbetriebnahme des Detektors durch ein Testprogramm neu ermittelt werden und variiert je nach Zustand des FID (Sauberkeit, elektrische Störsignale). Da nun dieser Standardwert bei der Signalauswertung subtrahiert wird, können sich bei einem schlechten Signal/Rauschverhältnis, also bei sehr geringen Substanzmengen deutliche Schwankungen ergeben. Umsätze von z.B. 0.01% sollten daher mehr als Größenordnungsabschätzungen angesehen werden. Es muß betont werden, daß es sich hierbei um einen Fehler handelt, der bei Wiederholungsmessungen an verschiedenen Tagen entstehen kann. Die Meßgenauigkeit des Integrators bei konstantem Rauschverhalten des FID während einer Messung ist deutlich höher.

B) Fehler der Einzelmessungen:

Diese Fehler resultieren hauptsächlich aus der Ungenauigkeit der Temperaturregelung und betragen etwa 3 - 5 %. Da während einer Messung das Rauschverhalten des FID nach eigenen Erfahrungen sehr konstant ist, sind Messungen der Aktivierungsenergie auch bei geringen Umsätzen gut möglich.

Wie bereits erwähnt, nahm bei den Pd-Katalysatoren die Aktivität anfangs sehr stark ab: Bei den Pd-Anthralurkatalysatoren betrug die Abnahme innerhalb der ersten 60 Minuten bis zu 90%, zwischen 60 und 90 min hingegen nicht mehr als 10%; diese Ergebnisse waren immer reproduzierbar und stimmen sehr genau mit den Beobachtungen von Bond und Hierl [273] an deren Pd-Katalysatoren überein. Die Ursache dieser Desaktivierung könnte eine Kohlenstoffbildung auf der Palladium-Oberfläche sein; die ursprüngliche Aktivität war auch durch längeres Überleiten von reinem Wasserstoff (bis zu einer Stunde, bei Reaktionstemperatur) nicht annähernd mehr erreicht worden. Hieraus resultiert bei der Angabe eines Aktivitätswertes auch ein gewisser Fehler.

Auswertung:

In den untenstehenden Tabellen sind in Spalte drei zunächst die katalytischen Aktivitäten in Volumenprozent gebildetes Methan, bezogen auf die Katalysatoreinwaage von 50 mg angegeben.

Die Spalte vier enthält die spezifischen Aktivitäten r_{spez} , die folgendermaßen berechnet wurden:

$$r_{\text{spez}} = (F/S_{\text{Me}}) \cdot x \cdot 20$$

Hier bedeutet F den Ethanfluß in mmol/h, S_{Me} die aus der CO-Chemisorption (siehe oben) unter Annahme der 1:1-Chemisorptionsstöchiometrie ermittelte Metalloberfläche in m^2 und x der Bruchteil des zu Methan umgesetzten Ethans. Der Faktor 20 resultiert aus der verwendeten Katalysatoreinwaage von 50 mg

und dient zur Umrechnung der Aktivität auf ein Gramm Katalysator.

Für die Pd-Proben wurde ein Mittelwert aus sechs Messungen in fünfminütigen Abständen im Zeitraum zwischen 60 und 90 min gebildet.

Weitere Bemerkungen zu den Messungen:

Die Aktivitätsunterschiede zwischen den Proben erstreckten sich teilweise über mehrere Größenordnungen. Deshalb mußten bei den Reaktionstemperaturen Kompromisse eingegangen werden, um wenigstens Proben mit gleichen Metallen bei gleichen Temperaturen messen zu können. Die Katalysatormenge sollte mit Rücksicht auf vergleichbare Verhältnisse im Reaktor nicht variiert werden. Der Reaktionstemperatur war durch das verwendete Reaktormaterial bei etwa 500°C eine Grenze gesetzt, außerdem zeigten bei dieser Temperatur die unbelegten Träger ebenfalls Methanbildung.

4.6.3 Ergebnisse und Diskussion:

4.6.3.1 Voruntersuchungen:

Die Vorversuche dienten zur ersten Beobachtung von Tendenzen, um eine Grundlage zur Auswahl geeigneter Katalysatorsysteme für die späteren Messungen zu erhalten.

Hierzu wurde die Aktivkohle Eponit in ihrem Ausgangszustand sowie bei 600 und 900°C mit Ammoniak behandelt als Trägermaterial verwendet. Ein Gramm der Träger war mit je 400 oder 800 μmol der Metalle Rh, Pt und Pd belegt.

Die Resultate sind in Tabelle 4.19 zusammengefaßt.

Tabelle 4.19: Ergebnisse der Voruntersuchungen an Rh-, Pt- und Pd-Katalysatoren auf Eponit-
Präparaten bei der Ethanhydrogenolyse:

Präparat	Meßtemp. [°C]	Aktivität [% CH ₄]	r _{spez} [mmol/m ² ·s·h]	E _a [kJ/mol]	Standardabw. E _a [kJ/mol]
Ep 300 /Rh 400	220	4.0	1.6	158	15.2
Ep-NH ₃ -600 /Rh 400	220	1.3	2.8	199	26.8
Ep-NH ₃ -900 /Rh 400	220	6.0	4.0	176	8.0
Ep 300 /Rh 800	220	4.0	1.7	188	14.4
Ep-NH ₃ -600 /Rh 800	220	11.6	9.7	195	31.0
Ep-NH ₃ -900 /Rh 800	220	5.6	3.3	168	14.8
Ep 300 /Pt 400	380	17.4	11.7	214	12.8
Ep-NH ₃ -600 /Pt 400	380	13.8	14.0	249	20.8
Ep-NH ₃ -900 /Pt 400	380	3.0	4.4	257	13.0
Ep 300 /Pt 800	350	18.6	5.0	202	25.8
Ep-NH ₃ -600 /Pt 800	350	9.2	3.4	244	17.0
Ep-NH ₃ -900 /Pt 800	350	11.9	4.8	233	34.2
Ep 300 /Pd 400	420	1.03	1.2	-	-
Ep-NH ₃ -600 /Pd 400	420	3.25	5.9	-	-
Ep-NH ₃ -900 /Pd 400	420	19.40	21.0	-	-
Ep 300 /Pd 800	420	13.6	6.8	-	-
Ep-NH ₃ -600 /Pd 800	420	0.9	0.6	-	-
Ep-NH ₃ -900 /Pd 800	420	2.1	1.1	-	-

Die erhaltenen Resultate sind grōßtenteils kaum interpretierbar; bei den mit 800 μmol Metall belegten Proben konnte bei keinem der drei Metalle eine systematische Reihenfolge gefunden werden. Es wurde daraus gefolgert, daβ diese Belegungsmengen zu groβ sind, um durch etwaige Wechselwirkungen mit dem Träger beeinfluβt zu werden. Aus den prozentualen Umsetzungen (Spalte 3 in Tab. 4.19) war ohne Kenntnis der Metalldispersionen ausschlieβlich bei den mit 400 μmol Palladium belegten Proben eine klare Aktivittserhōhung auf den mit Ammoniak behandelten Trägern festzustellen. Diese Abfolge gilt auch für die spezifischen Aktivitäten. Die Aktivierungsenergien von Rh und Pt liegen in den von Sinfelt angegebenen Grōβenordnungen, ohne jedoch klare Tendenzen zu zeigen (bei den mit Pd belegten Proben wurden zwar ebenfalls Aktivierungsenergien gemessen, jedoch war bei diesen Vorversuchen das Phänomen der starken Desaktivierung noch nicht hinreichend bekannt, so daβ eine Angabe dieser Werte einen falschen Sachverhalt vortäuschen würde).

Die Abfolge der spezifischen Aktivität der einzelnen Metalle lβt sich aufgrund der verschiedenen Meβtemperaturen nur qualitativ vergleichen, sie lautet etwa:



Als Ergebnis dieser Vorversuche wurde der Schwerpunkt der folgenden Arbeiten auf Pd-belegte Katalysatoren gelegt, auβerdem wurden 400 $\mu\text{mol/g}$ Kohlenstoff als maximale Belegungsmenge verwendet.

4.6.3.2. Messungen an verschiedenen mit Pd belegten Anthralurkatalysatoren:

Als Träger dienten ein oxidiertes Kohlenstoff ($\text{A-O}_2\text{-400}$), das Ausgangsprodukt (A-300) sowie ein bei 900°C mit NH_3 behandelter Träger ($\text{A-NH}_3\text{-900}$). In Tabelle 4.20 sind die Ergebnisse der isothermen Messungen zusammengefaβt, in Abb 4.19 graphisch

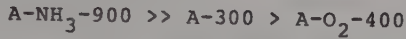
Tabelle 4.20: Ethanhydrogenolyse an den mit Pd belegten Anthralur-Katalysatoren
(Aktivitätsangaben bei 450°C)

Präparat	Aktivität	r_{spez} E_A	d_{VA}	E_A	Standardbw.
	[$\%$ CH ₄]	[mmol/m ² Me ² ·h]	[Å]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
A-NH ₃ -900 /Pd 100	0.6	5.5	175		
A-NH ₃ -900 /Pd 200	9.8	37.9	146	263	4.2
A-NH ₃ -900 /Pd 400	38.6	74.3	122		
A-NH ₃ -900 /Pd 400*	42.7	75.0	108	285	10.9
A-300 /Pd 100	0.01	0.1	171		
A-300 /Pd 200	0.15	0.8	215	328	23.4
A-300 /Pd 400	0.95	3.2	261		
A-300 /Pd 400*	3.5	10.0	218	285	6.5
A-O ₂ -400 /Pd 100	0.0	0.0	209		
A-O ₂ -400 /Pd 200	0.0	0.0	227		
A-O ₂ -400 /Pd 100	0.1	0.3	244		

dargestellt; zusätzlich sind zum Vergleich auch die durch CO-Chemisorption bestimmten Metallteilchen-Durchmesser (d_{VA}) angegeben.

Es zeigen sich in mehrerer Hinsicht drastische Unterschiede:

- bezüglich des Trägers können bei allen Belegungsmengen sowohl die prozentualen als auch die spezifischen Aktivitäten in der Reihenfolge



angeordnet werden.

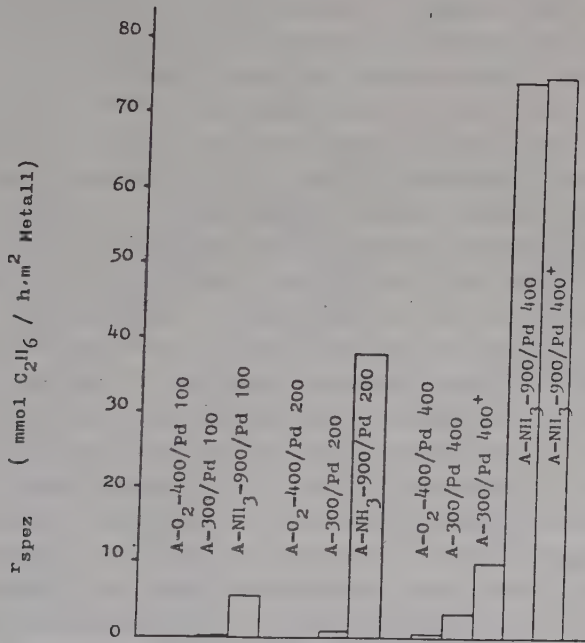
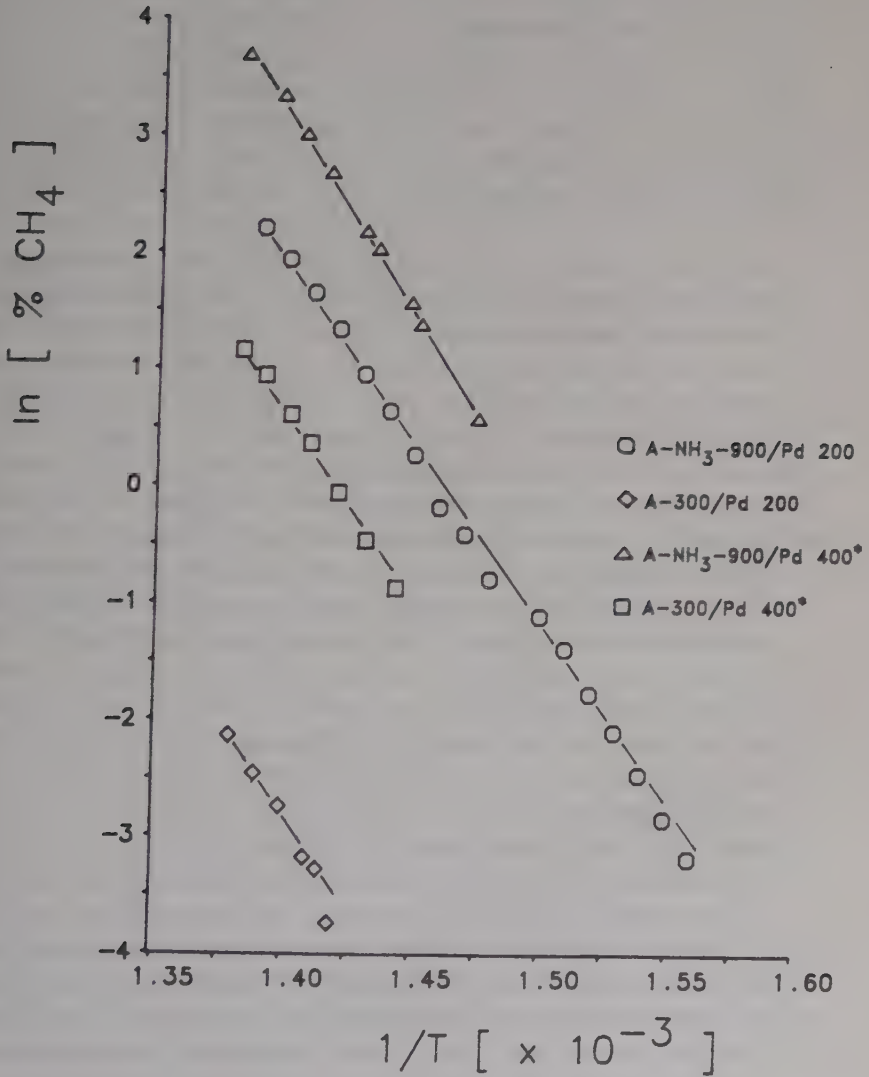


Abb. 4.19: spezifische Aktivitäten der mit Pd belegten Anthralur-Präparate bei der Ethanhydrogenolyse

Die mit 100 und 200 μ mol belegten Präparate mit A-O₂-400 zeigten bei 450°C überhaupt keine Aktivität.

- Die spezifischen Aktivitäten steigen mit zunehmendem Metallgehalt der Katalysatoren; dieser starke Anstieg kann nur im Falle des mit Ammoniak behandelten Trägers mit abnehmender Kristallitgröße korreliert werden. Zudem zeigen Proben vergleichbarer Kristallitgröße auf verschiedenen Trägern starke Aktivitätsunterschiede.
- die zwei zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit neu hergestellten Katalysatoren A-300/Pd 400* und A-NH₃-900/Pd 400* zeigen genau die gleichen Tendenzen; die Übereinstimmung bei den mit 400 µmol belegten A-NH₃-900-Trägern ist ausgezeichnet.
- An den mit 200 und 400 µmol belegten Proben wurden die Aktivierungsenergien bestimmt (im Falle der mit 400 µmol belegten Proben wurden die neuen Präparate eingesetzt): Hier zeigte sich ein erstaunliches Resultat: Bei den 200 µmol-Proben war die Aktivierungsenergie auf dem mit Ammoniak behandelten Träger deutlich geringer als auf dem Ausgangsprodukt; dieser Unterschied war angesichts der starken Aktivitätsunterschiede auch erwartet worden. Bei den mit 400 µmol belegten Proben wiesen die Metalle auf beiden Trägern genau die gleiche Aktivierungsenergie auf, obgleich sich die spezifischen Aktivitäten stark unterschieden. Zwar wurden die beiden Messungen aufgrund dieser Aktivitätsunterschiede in Bereichen unterschiedlicher Umsatzraten erhalten, jedoch zeigte sich bei der mit NH₃ behandelten Probe, daß selbst bei Umsätzen von 40% die Werte noch gut auf der Arrhenius-Geraden lagen (Abb. 4.20). Zudem schließt die hohe Genauigkeit dieser Messungen (sieben bzw. 8 Temperaturstützpunkte, siehe auch Standardabweichung) die Möglichkeit von signifikanten Meßfehlern aus. Im Übrigen sollte eine bei zu hohem Umsatz gemessene Aktivierungsenergie eher einen zu niedrigen Wert vortäuschen.
- die Aktivitätserhöhung hängt keinesfalls mit einer intrinsischen Aktivität der reinen Träger zusammen; diese sind bei 450°C völlig inaktiv.

Abb.4.20: Aktivierungsenergien der mit Pd belegten Anthralurkatalysatoren bei der Ethanhydrogenolyse



Im Gegenteil weisen die Träger bei 500°C folgende Tendenzen auf (Tab. 4.21):

Tab. 4.21: Aktivität der Träger bei 500°C:

Präparat	Umsatz [% CH ₄]
A-O ₂ -400	0.026
A-300	0.013
A-NH ₃ -900	0.004

Die Tabelle zeigt eine erhöhte Aktivität mit zunehmender Acidität des Trägers. Es ist jedoch stark anzunehmen, daß es sich bei diesen geringen Umsätzen nicht um eine Hydrogenolyse, sondern um sogenanntes Hydrocracking des Ethans handelt. Diese Reaktion wird bekanntlich durch acide Katalysatoren beschleunigt und führt im Unterschied zu Hydrogenolysereaktionen über Carbeniumionen als Zwischenstufen. Es ist allerdings die Frage, ob ein acider Kohlenstoff wie A-O₂-400 bei diesen Temperaturen im Wasserstoffstrom noch große Mengen acider Funktionen besitzt. Eine Methanisierung des Kohlenstoffs bei Überleiten von reinem Wasserstoff wurde jedoch nicht beobachtet. Der stark aktivierende Effekt des mit NH₃ behandelten Trägers scheint nicht elektronischer Natur im Sinne eines Elektronentransfers zwischen Träger und Metall zu sein. Die XPS-Spektren der mit 400 µmol Pd belegten Kohlenstoffe A-300* und A-NH₃-900* (siehe oben) zeigen keinerlei Verschiebung der Pd 3d-Bindungsenergien.

Der bei Rh oft beobachtete Teilchengrößeneffekt scheint bei den Pd-Proben nur im Falle des mit NH₃ behandelten Trägers aufzutreten; es wird hierbei natürlich von der Richtigkeit der Dispersionsmessungen ausgegangen. Die signifikantesten Unterschiede wiesen die mit 400 µmol Pd belegten Anthralurträger bei der Analyse ihrer Mesoporen auf (siehe oben): Die NH₃-Behandlung führte zu einer starken Ausbildung kleiner Mikro- und Mesoporen. Diese Poren wurden bei der Metallbelegung in viel

stärkeren Maße gefüllt als größere Mesoporen. Möglicherweise beeinflusst hier die geometrische Anordnung der Metallpartikel in oder auf den Porenöffnungen die Art und Verteilung der aktiven Oberflächenzentren. Durch die spezielle Porengeometrie könnte es zur bevorzugten Ausbildung bestimmter Metall-Gitterebenen bei der Reduktion des Metallsalzes kommen. Goodman [280] stellte bei der Ethanolhydrogenolyse an Ni-Einkristallflächen fest, daß die Aktivität der (100)-Fläche um etwa drei Größenordnungen über der der (111)-Fläche lag. Im Rahmen der Teilchengrößebestimmungen (siehe oben) wurde auch die Möglichkeit viel kleinerer Metallteilchen diskutiert, die durch ihre schlechte Zugänglichkeit für die Chemisorption zu hohe Teilchengrößen vortäuschen.

Zur Möglichkeit der elektronischen Beeinflussung des dispergierten Metalls durch die Kohlenstoffträger sei noch eine Überlegung angebracht:

Es wird bei den mit Ammoniak behandelten Trägern davon ausgegangen, daß der Stickstoffeinbau in geeigneten Positionen des Kohlenstoffgitters zu einer Erhöhung der Elektronendichte um das Ferminiveau führt; würde eine elektronische Wechselwirkung beobachtet werden, so müßte sie sich in einem verstärkten Elektronenübergang vom Träger zum Metall beziehungsweise (richtiger) in einem verminderten Elektronenübergang vom Metall zum Träger manifestieren.

Ob nun eine derartige Wechselwirkung geeignet ist, die Hydrogenolyseaktivität des Metalls zu steigern, ist sehr die Frage: Fogar und Anderson [281] untersuchten die Hydrogenolyse von Neopentan an Platin-Clustern in Y-Zeolithen; wurden die Na^+ -Ionen des Zeoliths gegen zwei- oder dreiwertige Ionen ausgetauscht (Ca^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+}), zeigten sich starke Aktivitätserhöhungen mit zunehmender Kationenladung. Die gleichen Feststellungen wurden auch bei der Hydrogenolyse von n-Butan gemacht [282]. Mit XPS-Messungen konnten hier auch deutliche positive Bindungsenergie-Verschiebungen festgestellt werden. Die Ergebnisse deuten also auf einen Elektronentransfer vom Metall zu Akzeptorzentren auf der Trägeroberfläche hin, der

dem Metall einen elektrophileren Charakter verleiht. Tri et al. [282] interpretieren dies als Annäherung der Metalle Pt und Pd an die (elektrophileren) Metalle Ir und Rh, die ja wesentlich höhere Aktivitäten bei Hydrogenolyse-Reaktionen aufweisen.

4.6.3.3. Weitere Messungen:

Es wurden noch einige mit 100 μmol Rh und Pt belegte Präparate vermessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.22:

Tabelle 4.22: Ethan-Hydrogenolyse an Pt- und Rh-belegten Anthralurkatalysatoren:

Präparat	Temp. [°C]	Aktivität [% CH_4]	r_{spez} [mmol/ $\text{m}^2_{\text{Me}} \cdot \text{h}$]	d_{VA} [Å]
A-300/Pt 100	450	0.02	0.07	65
A-NH ₃ -900/Pt 100	450	0.09	1.05	226
A-300/Rh 100	310	14.8	150	99
A-NH ₃ -900/Rh 100	310	2.35	46	190

Bei den mit Pt belegten Proben zeigte sich auf dem mit NH₃ behandeltem Träger eine deutlich höhere Aktivität, obgleich hier viel schlechtere Dispersionen (größere Teilchendimensionen) gemessen wurden.

Die Rhodium-Proben waren erwartungsgemäß sehr aktiv. Hier konnte die bei Rh öfter gemachte Feststellung (siehe Einleitung) bestätigt werden, daß eine Erhöhung der spezifischen Aktivität mit abnehmender Teilchengröße zu beobachten ist.

4.7 Dehydrierung und Hydrierung an mit Edelmetall belegten Kohlenstoffen

Viele Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen an Kohlenwasserstoffen werden als sogenannte strukturinsensitive Reaktionen ("facile" reactions) [283] bezeichnet, da die Umsatzraten bei diesen Reaktionen nicht von der Teilchengröße, sondern lediglich von der eingesetzten Metalloberfläche abhängen. Allerdings wurden hier die meisten Untersuchungen an mit Pt belegten Katalysatoren gemacht. Neuere Untersuchungen [284] deuten jedoch auf Variationen der spezifischen Aktivität bei als strukturinsensitiv bezeichneten Reaktionen hin, jedoch traten solche Variationen oft nur dann auf, wenn die Kristallitgröße unter einen sehr kleinen Wert gesunken war [285]. Für die Gasphasenhydrierung von Cyclohexen an Pt-SiO₂-Katalysatoren wurden jedoch über einen breiten Dispersionsbereich (14-100%) nahezu konstante spezifische Aktivitäten gefunden [286]. In dieser Arbeit wurden die Dehydrierung von Cyclohexan und die Flüssigphasenhydrierung von Cyclohexen als Testreaktionen für metallbelegte Kohlenstoffe ausgewählt. Der Zweck dieser Untersuchungen war hauptsächlich, die Resultate der in dieser Arbeit entwickelten dynamischen Chemisorptionsmethode anhand derartiger Tests zu überprüfen.

Da die Chemisorptions-Resultate auf relativ große Teilchen hindeuteten, wurde angenommen, daß die gemessenen Umsätze in erster Näherung proportional zur eingesetzten Teilchenoberfläche sind.

4.7.1 Dehydrierung von Cyclohexan

4.7.1.1. Experimentelles:

Diese Reaktion wurde an einem Reaktoraufbau verfolgt, der dem der Ethanhydrogenolyse sehr ähnlich ist (vgl. Abb. 4.18). Hier sollen also nur die Unterschiede erklärt werden:

Meßprinzip:

Ein gasförmiges Cyclohexan-Stickstoff-Gemisch wird nach dem Kontakt mit dem Katalysatorbett diskontinuierlich am Gaschromatographen analysiert (Säule: Supelcoport 3% SP-1000 (Polyethylenglycol mit Dinitroterephthalsäure verestert)).

Versuchsablauf:

Während der Aufheizphase wurde ein konstanter Stickstoffstrom von 30 ± 1 ml/min (Regelung über mechanische Strömungsregler (Fa. Brooks)) durch das Katalysatorbett (Einwaage 50 mg) geleitet. Nach Stabilisierung der beabsichtigten Reaktionstemperatur (bei isothermen Messungen 250°C) wurde der Stickstoffstrom durch ein auf 20.0°C thermostatisiertes Vorratsgefäß mit Cyclohexan geleitet und das entstandene Gasgemisch über das Katalysatorbett geführt. Aus dem Dampfdruck des Cyclohexans bei 20°C , berechnet nach

$$\log p_{\text{Cyclohexan}} = (-0.2185 A/T) + B \quad [287]$$

$$\text{mit: } A = 7830.9, B = 7.66216,$$

T = absolute Temperatur (293.15 K).

$$\Rightarrow p_{\text{Cyclohexan}} (20^{\circ}\text{C}) = 67 \text{ torr}$$

läßt sich die überströmende Cyclohexanmenge berechnen. Bei 20°C und einer Strömung von 30 ml/min fließen also 2.65 ml = 11.8 μmol Cyclohexan pro Minute über das Katalysatorbett. Aktivierungsenergien wurden mit Meßserien in Richtung abnehmender Temperatur bestimmt.

Die Reaktion wurde dann mindestens eine Stunde verfolgt, um eventuelle Aktivitätsabnahmen festzustellen, wobei etwa alle fünf Minuten eine 0.1 ml-Probe des Produktgasgemischs analysiert wurde. Danach erfolgte zumeist eine Messung der Aktivierungsenergie. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war im allgemeinen befriedigend (5-10 % Abweichung), der Fehler der

Einzelmessungen war bei Katalysatoren, deren Aktivität während der Messung konstant blieb, geringer als bei der Ethanhydrogenolyse, da die hier gemessenen Aktivierungsenergien deutlich niedriger waren (geringere Aktivierungsenergie bedeutet eine geringere Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, folglich ist auch der Einfluß von Temperaturschwankungen geringer).

4.7.1.2 Ergebnisse:

Es wurden die Anthralurkatalysatoren sowie zwei mit 100 μmol Pd belegte Rußproben gemessen (von den anderen Metallen auf Rußträgern existierten keine Dispersionsmessungen).

Eine Aktivitätsabnahme mit der Zeit wurde nur im Falle der mit 100 μmol Rhodium belegten Anthralurträger festgestellt. Als Produkt bildete sich ausschließlich Benzol, eine Methanbildung konnte nicht festgestellt werden (N_2 als Trägergas). Bei einer Probe (A- NH_3 -900/Pd 400) wurde die gleiche Reaktion auch unter Wasserstoff (statt des Stickstoff-Trägergases) getestet, da bei Rh/ TiO_2 -Systemen höhere Aktivitäten unter Wasserstoffatmosphäre zu beobachten sind [257]; im Vergleich zum Resultat unter Stickstoff sank hier die Reaktionsrate jedoch um etwa 45 %.

Tab. 4.23 faßt die Ergebnisse zusammen:

Tab. 4.23: Aktivität einiger mit Edelmetall belegter Katalysatoren bei der Dehydrierung von Cyclohexan (bei 250°C):

Katalysator	Umsatz [% C ₆ H ₆ /50 mg Kat.]	Aktivität [μmol C ₆ H ₆ / g Kat.h]	r _{spez} [mmol C ₆ H ₆ / m ² Me.h]	Metall-OF [m ² /g Kat]	E _A [kJ/mol]
A-300/Pd 100	6.8	963	2.9	0.33	73
A-300/Pd 200	7.4	1048	2.1	0.51	66
A-300/Pd 400	14.1	1997	2.4	0.83	62
A-NH ₃ -900/Pd 100	5.5	779	2.4	0.32	70
A-NH ₃ -900/Pd 200	13.2	1869	2.5	0.75	72
A-NH ₃ -900/Pd 400	19.9	2818	1.6	1.77	63
A-O ₂ -400/Pd 100	4.6	651	2.4	0.27	70
A-O ₂ -400/Pd 200	9.4	1331	2.8	0.48	77
A-O ₂ -400/Pd 400	11.1	1572	1.8	0.88	65
A-300/Pt 100	28.8	4078	5.0	0.82	59
A-NH ₃ -900/Pt 100	6.5	920	3.8	0.24	57
A-300/Rh 100	1.7	241	0.4	0.54	---
A-NH ₃ -900/Rh 100	0.7	99	0.4	0.28	---
Co3-300/Pd 100	2.8	396	2.8	0.14	63
Co3-NH ₃ -900/Pd 100	6.8	963	5.1	0.19	64

Zu einer Aktivitätsabnahme kam es lediglich im Falle der zwei mit 100 μmol Rhodium belegten Proben (ca. 50% innerhalb einer Stunde); die angegebenen Werte für diese Proben sind daher nach einer Stunde Meßzeit erhalten worden.

Bei diesen Versuchen galt für die Abfolge der spezifischen Aktivität der Metalle:

$\text{Rh} < \text{Pd} < \text{Pt}$

Die Aktivierungsenergien wiesen keine allzugroßen Schwankungen auf; die Aktivierungsenergie an Platin ist etwa um 10 kJ/mol niedriger als die an vergleichbaren Palladium-Proben (Vgl. Abb. 4.21 - 4.24).

In Abb. 4.25 werden die katalytischen Aktivitäten der mit Palladium belegten Anthralur-Proben mit der durch CO-Chemisorption bestimmten Metalloberfläche pro Gramm Katalysator korreliert. In Anbetracht der Tatsache, daß es sich hier um die Korrelation zweier experimentell bestimmter (und damit mit gewissen Fehlern behafteter) Wertemengen handelt, kann man die Korrelation als zufriedenstellend bezeichnen. Ganz offensichtlich führt die höhere Metalloberfläche zu höheren Aktivitäten (pro Gramm Katalysator).

Allerdings ist der Verlauf nicht völlig linear; dies mag mit den immer höher werdenden absoluten Umsätzen (pro 50 mg Katalysatoreinwaage) zusammenhängen.

Es kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, daß die Methode der statischen Chemisorption richtige Werte der Metalloberflächen zumindest für diese Katalysatoren geliefert hat. Allerdings scheint der Chemisorptionswert für die mit Pd belegte Rußprobe $\text{Co}_3\text{-NH}_3\text{-900}$ zu klein zu sein, da hier eine starke Erhöhung der spezifischen Aktivität, verglichen mit den anderen mit Pd belegten Proben zu beobachten ist; es muß hier allerdings gesagt werden, daß die Chemisorption an dieser Probe auch fast an der Nachweisgrenze war (vgl. Kap. 3.13).

Abb. 4.21: Temperaturabhängigkeit
der Cyclohexan-Dehydrierung
Pd auf A-O₂-400

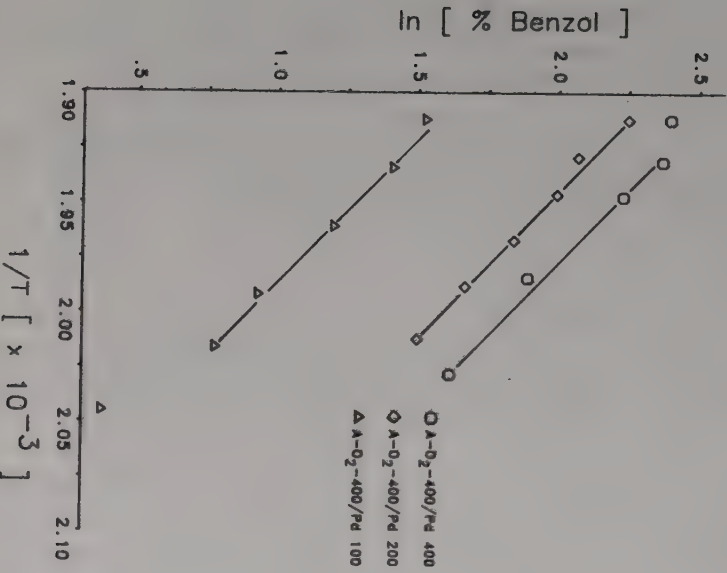


Abb. 4.22: Temperaturabhängigkeit
der Cyclohexan-Dehydrierung
Pd auf A-300

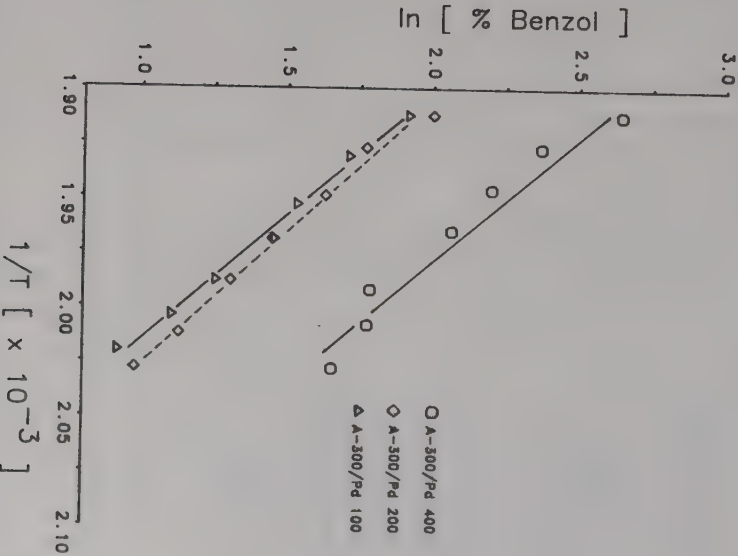


Abb. 4.23: Temperaturabhängigkeit
der Cyclohexan-Dehydrierung
Pd auf A-NH₃-900

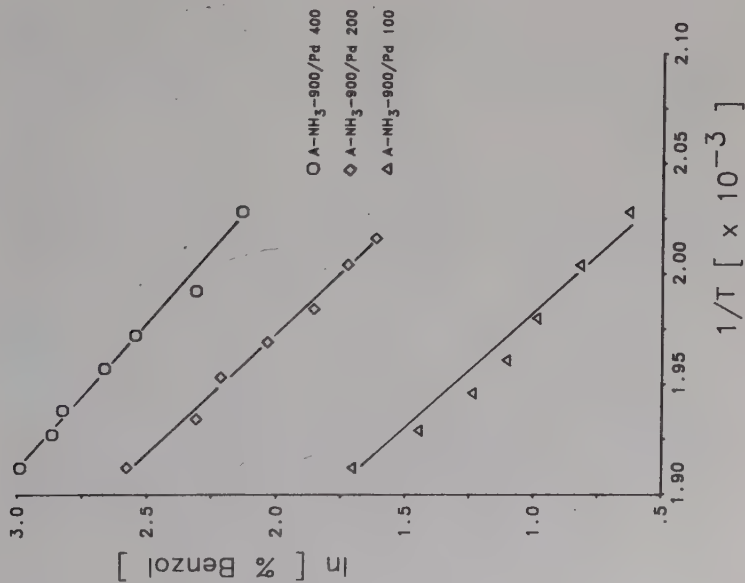


Abb. 4.24: Temperaturabhängigkeit
der Cyclohexan-Dehydrierung
Pt auf A-300 und A-NH₃-900

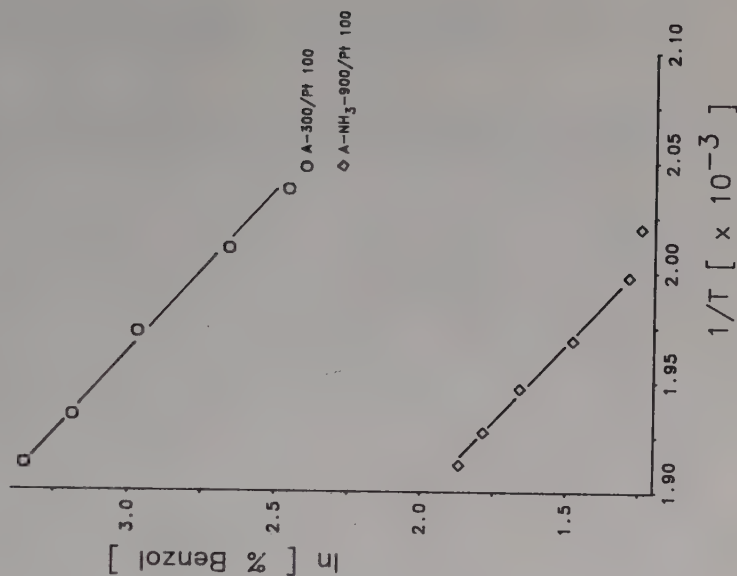
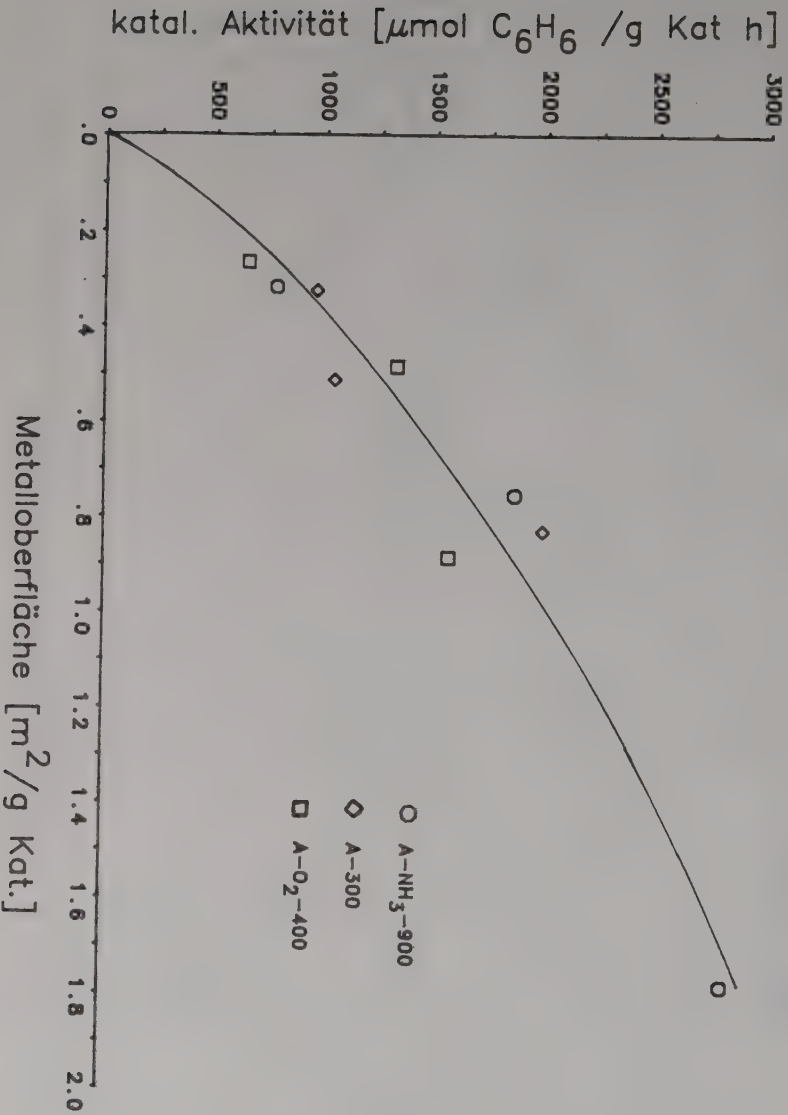


Abb. 4.25: Cyclohexandehydratierung an Palladium auf modifizierten Anthralur-Trägern: Korrelation der katal. Aktivität mit der Metalloberfläche:



4.7.2 Hydrierung von Cyclohexen in der flüssigen Phase

4.7.2.1 Allgemeines:

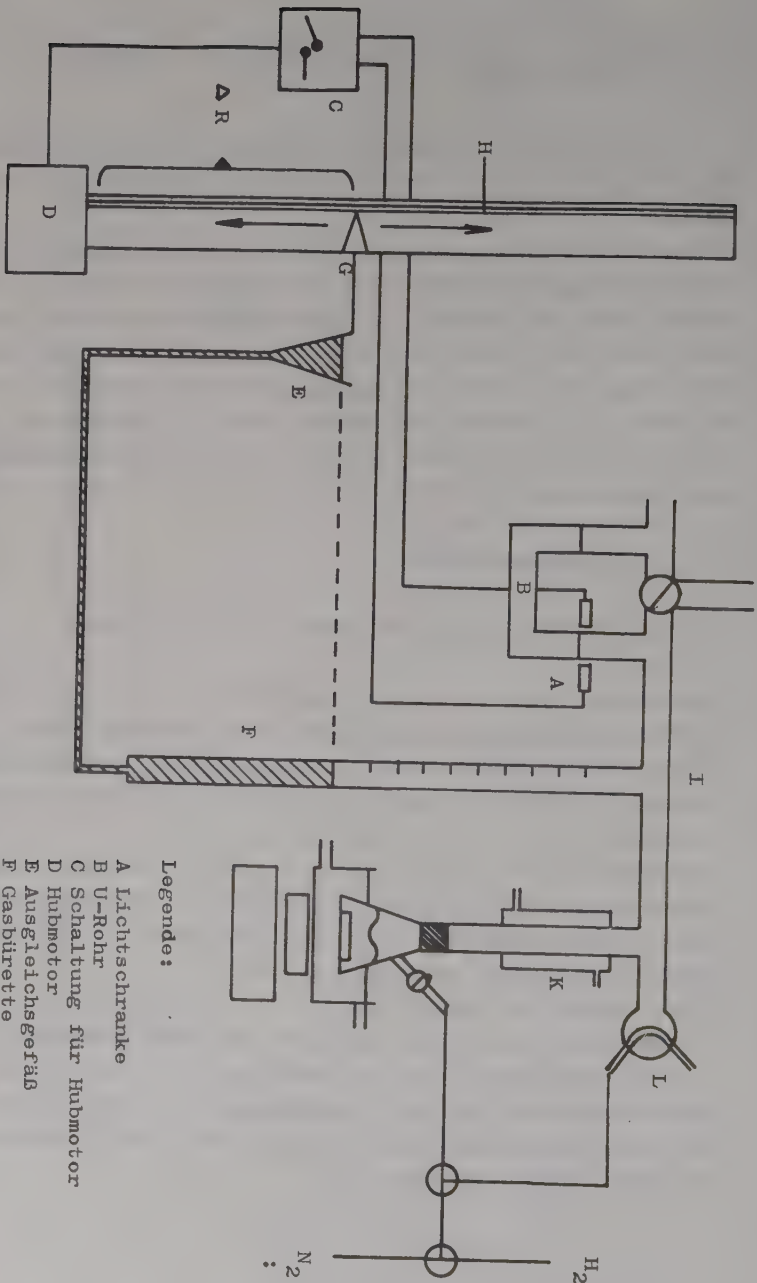
Einfache Hydrierreaktionen in flüssiger Phase werden am besten durch gasvolumetrische Messung des Wasserstoffverbrauchs verfolgt.

In Vorversuchen mit einer sehr einfachen Apparatur zeigte sich, daß zum Vergleich von Katalysatoren mit sehr unterschiedlichen Aktivitäten auf den Reaktoraufbau sehr viel Sorgfalt verwendet werden muß. Der Grund dafür ist die starke Diffusionskontrolle der Dreiphasenreaktion (bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Wasserstoffs im Cyclohexen), wenn nicht für möglichst schnellen Transport der Reaktanden zum Katalysator gesorgt wird.

4.7.2.2 Experimentelles:

Die Vorversuche ergaben folgende Schwierigkeiten:

- Rundkolben sind als Reaktionsgefäße für die Hydrierung völlig ungeeignet, da hier auch mit geeigneten Rührfischen keine sehr hohen Drehzahlen, die für eine genügend schnelle Phasendurchmischung unerlässlich sind, erreicht werden können.
- Die Reaktionen lassen sich am besten verfolgen, wenn der Gasverbrauch kontinuierlich verfolgt werden kann und durch permanenten Druckausgleich der Innendruck der Apparatur möglichst konstant gehalten wird.
- die gesamte Versuchsanlage muß vollständig thermostatisiert werden; ein bloßes Thermostatisieren der Gasbürette ist nicht ausreichend, da die Restvolumina (Zuleitungen, Reaktionsgefäß, Kühler, Verbindungsteile) weit größer sind als das (aus Gründen der Meßgenauigkeit kleingehaltene) Volumen der Gasbürette.



Legende:

- A Lichtschranke
- B U-Rohr
- C Schaltung für Hubmotor
- D Hubmotor
- E Ausfriergefäß
- F Gasbürette
- G Schleifkontakt
- H Widerstandwicklung
- I Verbindungskörper
- K Kühler
- L Gasenlass für Wasserstoff

Aus diesen Gründen wurde die in Abb. 4.26 dargestellte Apparatur verwendet:

Der Strahlengang der Photozelle A wird beim Auftreten eines Unterdrucks in der Apparatur (infolge des Wasserstoffverbrauchs während der Hydrierungsreaktion) durch die im U-Rohr B aufsteigende Ruß/Paraffin-Suspension unterbrochen. Die angeschlossene Schaltung C aktiviert den Hubmotor D, der das Ausgleichsgefäß E der Gasbürette F anhebt, gleichzeitig mit dem Ausgleichsgefäß bewegt sich der Schleifer G auf der Widerstandswicklung H nach oben. Der variierende Widerstand wird abgegriffen und als Spannung auf einem Kompensationsschreiber registriert. Ist der Unterdruck in der Apparatur ausgeglichen, sinkt der Flüssigkeitspegel im U-Rohr B wieder, und der Hubmotor wird gestoppt. Das Resultat sind treppenförmige Schreiberkurven, die durch Eichung leicht zum Bürettenvolumen in Beziehung gesetzt werden können. Die gesamte Apparatur (Gasbürette, Verbindungskörper I, Kühler K) war auf 20.0°C thermostatisiert (der Verbindungskörper wurde mit flexiblen Thermostatisierleitungen umwickelt und mit Aluminiumfolie isoliert, die Gasbürette besaß einen Glasmantel für den Wasserdurchlauf). Als Reaktionsgefäß wurde ein 50 ml Erlenmeyerkolben (planer Boden) mit Schlenkansatz verwendet, als Rührgerät diente ein dreieckiger Rührfisch mit einer Länge von etwa zwei Drittel des Kolbenbodendurchmessers (diese Anordnung zeigte in Vorversuchen die besten Rühreigenschaften bei den verwendeten relativ hohen Drehzahlen). Der Schlenkansatz wurde aus zwei Gründen verwendet:

Zum einen besteht bei Anschluß des mit Katalysator und Cyclohexen gefüllten Kolbens durch den Luftgehalt im übrigen Kolbenvolumen akute Explosionsgefahr, zum anderen konnte so nach Beschickung des Kolbens mit Cyclohexen und dem jeweiligen Katalysator (unter Stickstoff) reiner Wasserstoff eingeleitet werden, so daß nach Anschluß des Kolbens an die Gasbüetten-Apparatur unter reiner Wasserstoffatmosphäre gemessen werden konnte. Es wurde eine Rührgeschwindigkeit ermittelt, bei der die Reaktionsraten nur noch wenig von der Drehzahl abhingen, der Rührer jedoch noch ruhig lief (ca. 500 upm). Die Gasbü-

rette konnte über den Wasserstoffeinlaß L auch während eines Versuchs neu mit Wasserstoff gefüllt werden.

Das Reaktionsgefäß wurde ebenfalls thermostatisiert, so daß - innerhalb gewisser Grenzen- die Temperaturabhängigkeit der Reaktion verfolgt werden konnte.

Standardmäßig bestand ein Versuchsansatz aus 20 ml Cyclohexen (p.a.) und einer Katalysatormenge von 5 bis 50 mg (je nach der zu erwartenden Aktivität).

Messungen der Aktivierungsenergie erfolgten bei vier Temperaturen zwischen 20 und 35°C.

In den meisten Fällen wurde innerhalb der Meßzeit eine konstante Aktivität der Katalysatoren beobachtet, bisweilen auftretende Abweichungen von dieser Regel waren nicht reproduzierbar und sind daher wahrscheinlich auf apparative Mängel zurückzuführen. Bei linearem Aktivitätsverlauf waren die Meßfehler relativ gering (2 %), Reproduzierbarkeitsmessungen zeigten ebenfalls nur geringe Abweichungen (7-8 %).

4.7.2.3 Ergebnisse:

In Tabelle 4.24 sind die Ergebnisse zusammengestellt; in der Tabelle sind zusätzlich die durch CO-Chemisorption bestimmten Metalloberflächen (S_{Me}) (unter Annahme der 1:1-Chemisorptionsstöchiometrie $x_M = 1$) angegeben.

Die Rhodiumproben, bei denen die höchste Hydrieraktivität erwartet wurde, zeigten ein unerklärliches Verhalten: keines der Aktivkohlepräparate konnte gemessen werden, da in allen diesen Fällen nach Beginn der Reaktion der Innendruck der Apparatur stetig anstieg. Dieser Effekt wurde bereits bei den Vorversuchen an einer anderen Apparatur festgestellt, er ist also nicht apparaturbedingt. Eine Erwärmung des Cyclohexens

Tabelle 4.24: Aktivität der mit Edelmetallen belegten Kohlenstoffe bei der Cyclohexenhydrierung (bei 20°C):

Katalysator	S_{Me} $X_M=1$ [m ² /g]	Aktivität [mmol/ g Kat·h]	E_A [kJ/mol]
-------------	--	---------------------------------	-------------------

Anthralur:

A-O ₂ -400/Pd 100	0.27	10	36
A-O ₂ -400/Pd 200	0.48	53	--
A-O ₂ -400/Pd 400	0.88	70	23
A-300/Pd 100	0.33	50	35
A-300/Pd 200	0.51	70	42
A-300/Pd 400	0.83	80	50
A-NH ₃ -900/Pd 100	0.32	18	22
A-NH ₃ -900/Pd 200	0.75	50	57
A-NH ₃ -900/Pd 400	1.77	130	33
A-300/Pt 100	0.82	450	40
A-NH ₃ -900/Pt 100	0.24	0.0	--

Eponit:

Ep-300/Pd 400	2.40	260	30
Ep-300/Pd 800	3.60	380	47
Ep-NH ₃ -600/Pd 400	1.57	90	63
Ep-NH ₃ -600/Pd 800	2.59	130	48
Ep-NH ₃ -900/Pd 400	2.82	193	55
Ep-NH ₃ -900/Pd 800	3.16	330	43
Ep-300/Pt 400	4.50	300	30
Ep-300/Pt 800	11.35	590	21
Ep-NH ₃ -600/Pt 400	2.93	160	36
Ep-NH ₃ -600/Pt 800	8.08	485	27
Ep-NH ₃ -900/Pt 400	1.88	70	56
Ep-NH ₃ -900/Pt 800	7.37	350	46

Corax 3:

Co3-300/Pd 100	0.14	100	--
Co3-NH ₃ -900/Pd 100	0.19	30	47
Co3-300/Pt 100	----	320	--
Co3-NH ₃ -900/Pt 100	----	--	--
Co3-300/Rh 100	----	360	--
Co3-NH ₃ -900/Rh 100	----	120	60

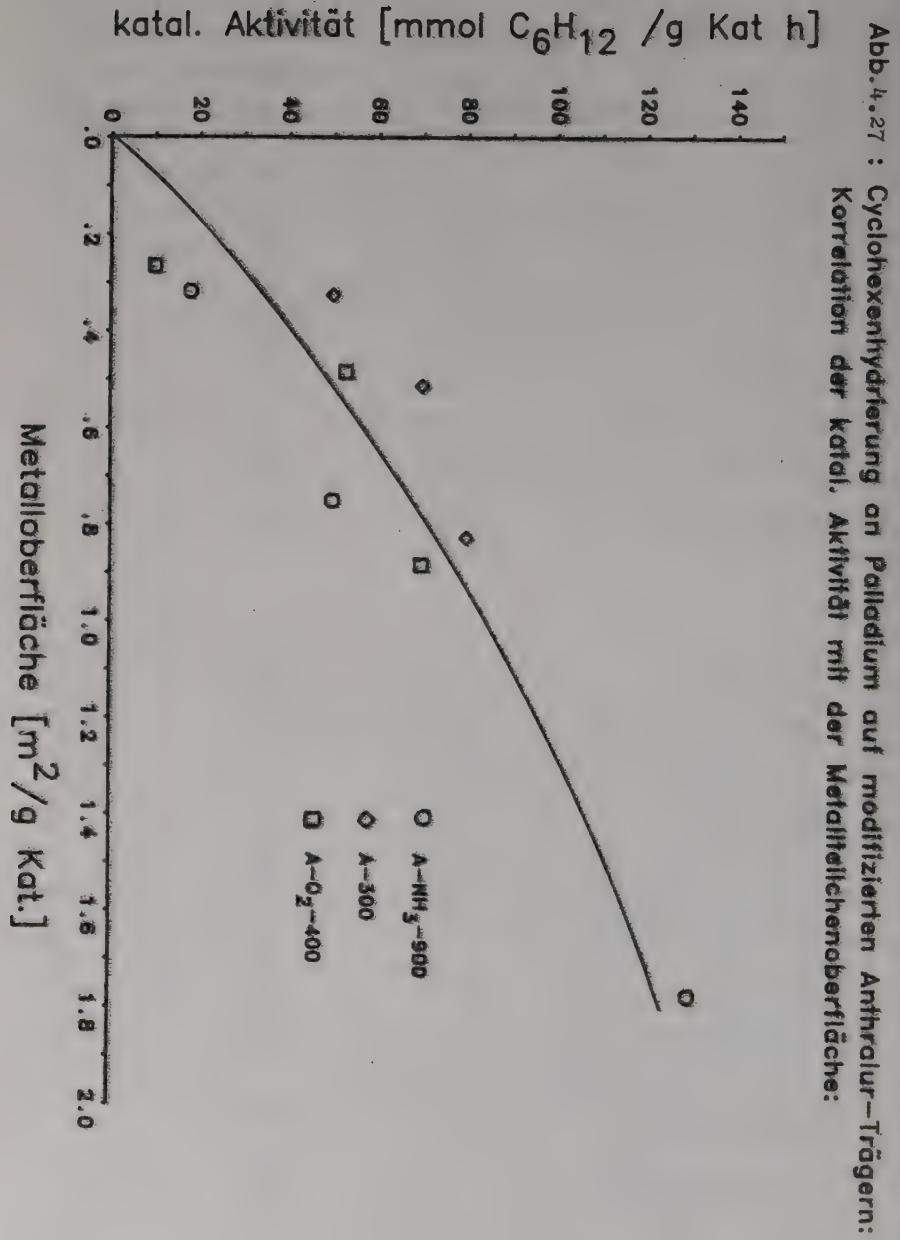
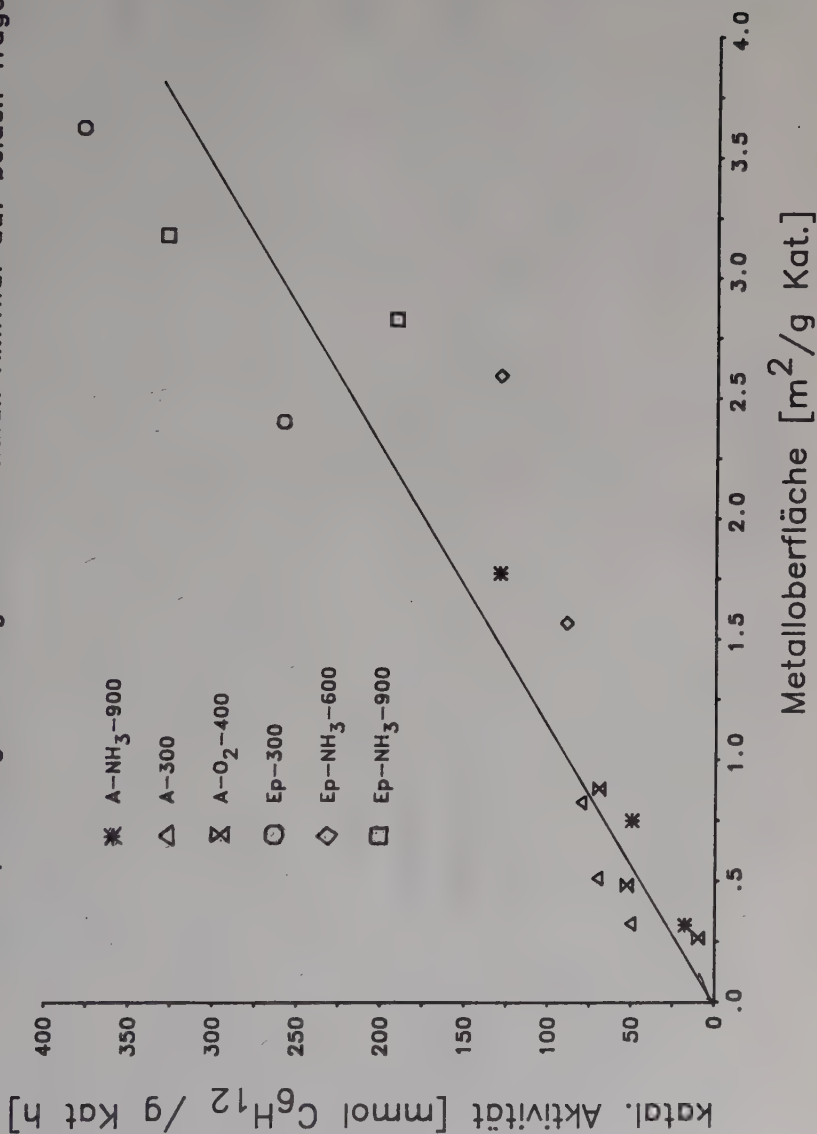
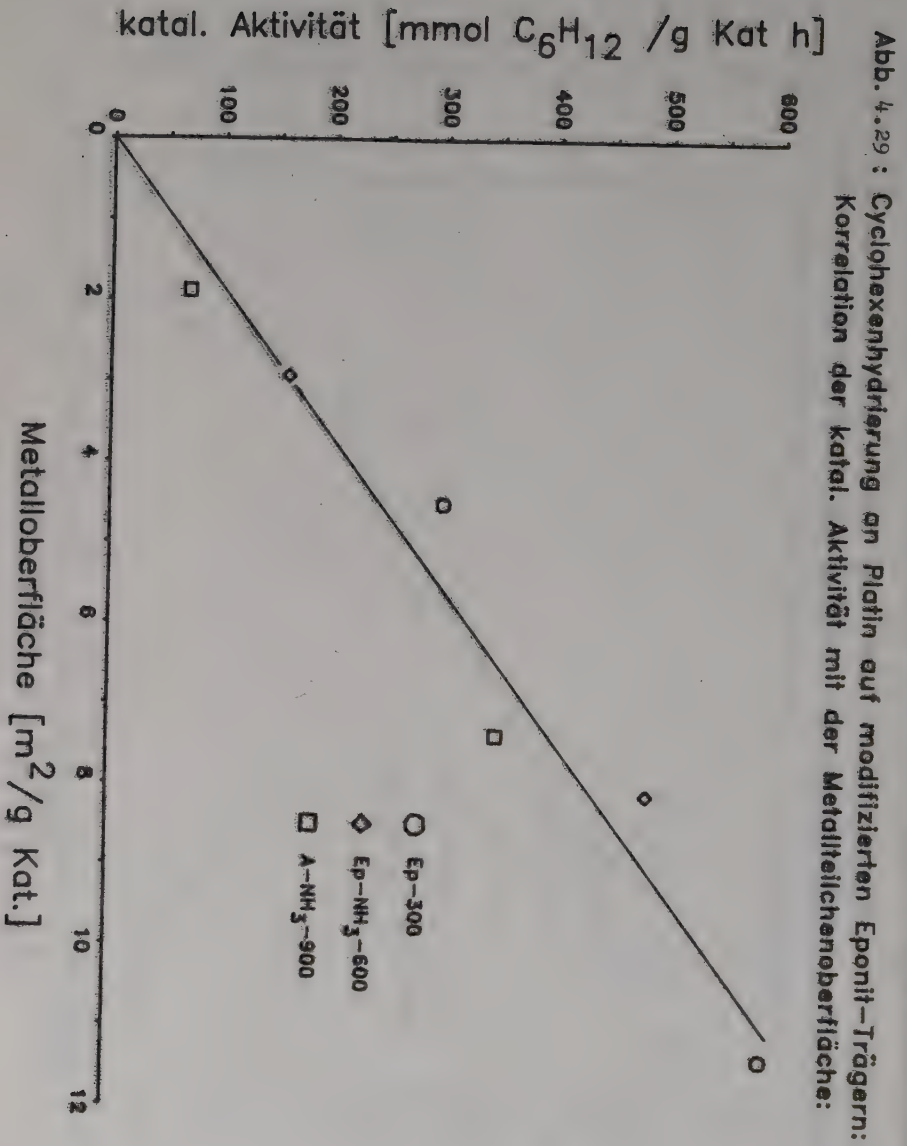


Abb. 4.28: Cyclohexenhydrierung an Palladium auf modifizierten Anthralur- und Eponiträgern: Vergleich der katal. Aktivität auf beiden Trägern:





durch die freiwerdende Hydrierwärme ist unwahrscheinlich, da das Reaktionsgefäß ja während der ganzen Reaktionszeit thermostatisiert wird. Lediglich an den Rußproben konnten Aktivitäten gemessen werden. Hierzu ist zu sagen, daß die Dispersionen dieser Proben so gering waren, daß sie chemisorptiv nicht mehr erfaßt werden konnten.

Die Abbildungen 4.27 bis 4.29 zeigen wieder die Korrelationen der katalytischen Aktivitäten mit den chemisorptiv bestimmten Metalloberflächen: Während die Korrelation für die mit Pd belegten Proben nur mäßig ist, zeigen die mit Platin belegten Eponite eine sehr gute Korrelation. Es sei hier nochmals daran erinnert, daß die meisten Untersuchungen über sogenannte strukturinsensitive Reaktionen an dispergiertem Pt vorgenommen wurden.

In Abb. 4.28 sind die Werte der mit Palladium belegten Kohlenstoffe Anthralur und Eponit gemeinsam dargestellt: durch die Vielzahl der Werte ist Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Metalloberfläche doch etwas offensichtlicher.

Dennoch wurde bei diesen Messungen deutlich, daß diese Flüssigphasenhydrierung trotz aller Bemühungen immer noch diffusionskontrolliert war: Führt man mit den Wertepaaren aus Abb. 4.28 und 4.29 eine Linearregression durch, so erhält man als Steigung die durchschnittliche spezifische Aktivität pro m^2 Metalloberfläche; mit den mit Pt belegten Eponiten erhält man demnach eine spezifische Aktivität von etwa $53 \text{ mmol/m}^2 \text{ h}$, bei den mit Pd belegten Aktivkohlen hingegen $91 \text{ mmol/m}^2 \text{ h}$. Das bedeutet also, daß die spezifische Hydrieraktivität des Palladiums fast doppelt so hoch wie die des Platins wäre. Betrachtet man die gemessenen Aktivitäten (pro Gramm Katalysator), zeigt sich, daß bei den mit Pd und Pt belegten Eponitträgern größenordnungsmäßig ähnliche Werte auftreten; offenbar sind nur maximale Absolutwerte einer Hydriergeschwindigkeit von 500 bis $600 \text{ mmol/g Kat und Stunde}$ meßbar, danach wird die Reaktion bereits diffusionskontrolliert (Eine kleinere Einwaage der Pt-Proben war bereits kaum mehr möglich). Ein Beweis für diese Annahme liefert der mit nur $100 \text{ } \mu\text{mol}$ Pt belegte A-300: Durch seine geringe Belegungsmenge ist eine Messung seiner echten

spezifischen Aktivität eher möglich: mit einer spezifischen Aktivität von etwa $540 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{h}$ liegt dieser Platin-Katalysator bei einem um eine Größenordnung höheren Wert als die der mit vier- und achtfachen Mengen Pt belegten Eponitproben! Aus diesem Grunde ist auch die Aussagekraft der gemessenen Aktivierungsenergien nur gering (deshalb wurde auch auf die Abbildung der Arrheniusplots verzichtet); bei höheren Temperaturen dürfte der Einfluß der Diffusionskontrolle noch stärker ins Gewicht fallen (bei den Platinkatalysatoren ergeben sich besonders niedrige Werte für die Aktivierungsenergie bei den höchsten Umsätzen; Aktivierungsenergien unter 25 kJ/mol bei heterogen katalysierten Flüssigphasenreaktionen deuten generell auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hin [168]). Erstaunlicherweise war bei der mit Ammoniak behandelte Probe A NH_3 -900/Pt 100 keine Aktivität meßbar; dies könnte als weiteres Indiz dafür aufgefaßt werden, daß die Metalle auf dem mit NH_3 behandelten Anthralur teilweise die Poren des Trägers besetzen; bei dieser Reaktion kommt also noch eine zusätzliche Diffusionshemmung durch die Mikroporen hinzu. Auch auf dem mit Ammoniak behandelten Rußträger konnte die Aktivität des Platins nicht gemessen werden.

Aufgrund dieser Einschränkungen kann gesagt werden, daß sich diese Reaktion in der hier gewählten Durchführungsart (Dreiphasenreaktion) nur bedingt für vergleichende Untersuchungen an Katalysatorsystemen mit großen Aktivitätsunterschieden eignet; soll diese Reaktion dennoch eingesetzt werden, sollte die Durchführung entweder in der Gasphase (vgl. z.B. Ref. [286]) oder mit einem noch aufwendigeren Reaktortyp geschehen, der die Diffusionskontrolle auf ein Minimum reduziert. Dennoch kann, speziell aus den guten Korrelationen bei den Platin-Katalysatoren, die prinzipielle Richtigkeit der dynamischen Chemisorptionsmethode weiter untermauert werden.

5 Gesamtzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß chemischer und thermischer Behandlungen auf die katalytische Aktivität von Kohlenstoffen und Edelmetall-Kohlenstoff-Katalysatoren untersucht.

Als Testreaktionen wurden verschiedene anorganische und organische Oxidationsreaktionen, die Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden sowie die Hydrogenolyse von Ethan verwendet.

Die Charakterisierung der Proben erfolgte routinemäßig durch die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der naßchemischen Stickstoffanalyse. Bei einigen Präparaten wurde der Gehalt an sauren und basischen Oberflächengruppen ermittelt.

Genauere Untersuchungen einzelner Präparatgruppen erfolgten mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption, Mikro- und Mesoporenanalysen, der Photoelektronen-Spektroskopie (XPS und UPS) sowie REM-Aufnahmen.

Die Dispersion der Edelmetalle auf den Kohlenstoff-Trägern wurde mit Hilfe eines dynamischen Chemisorptionsverfahrens ermittelt. Die damit erhaltenen Resultate stimmten mit den Ergebnissen der klassischen statischen Chemisorptionsmethode ausgezeichnet überein, wenn CO als reaktives Gas verwendet wurde. Die Chemisorption von Wasserstoff führte jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen.

An zwei Proben wurde die Dispersion auch durch Röntgenlinienverbreiterung (XRD-LBA) bestimmt. Als Testreaktionen für die Dispersion der Edelmetalle wurden auch die Dehydrierung von Cyclohexan sowie die Flüssigphasenhydrierung von Cyclohexen (sogenannte strukturinsensitive Reaktionen) durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Testreaktionen bestätigten die prinzipielle Richtigkeit der gemessenen Dispersionswerte.

Um die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Katalysatoren durch eine Ammoniakbehandlung des Kohlenstoffs zu untersuchen, wurden auch Versuche zur Messung der Thermokraft unternommen, die jedoch aufgrund experimenteller Schwierigkeiten nicht erfolgreich waren.

Die erneut untersuchte Autoxidation mikrokristalliner Kohlenstoffe im alkalischen Medium konnte bei Anwendung einer verbesserten Analysenmethode frühere Ergebnisse erhärten; als Produkte der Autoxidation treten sowohl CO_2 als auch CO (in kleinen Mengen) auf.

Kohlenstoff-Katalysatoren:

Bei den Oxidationsreaktionen (Oxidation von H_2SO_3 , Methanol und Cyanid), welche alle in der Flüssigphase durchgeführt wurden, zeigten sich starke Aktivitätssteigerungen durch Behandlung der Kohlenstoffe mit Ammoniak bei hohen Temperaturen. Reine Hochtemperaturbehandlung, die wie die Ammoniakbehandlung zu basischem Charakter der Katalysatoren führte, ergab deutlich geringere positive Effekte. Im Falle der H_2SO_3 -Oxidation konnte eine eindeutige Desaktivierung des Katalysators durch die Erzeugung saurer Oberflächenoxide festgestellt werden, bei der Oxidation von Methanol und Cyanid war die Aktivität des Ausgangsmaterials bereits sehr gering.

Die Vermutung, daß die Goldadsorption aus Gold(I)-Cyanid-Lösungen durch eine katalytische Oxidation des Cyanids an der Aktivkohle eingeleitet wird, konnte in den hier durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Die aktivierende Wirkung der Ammoniakbehandlung konnte auch bei den im Ausgangszustand völlig inaktiven Rußen beobachtet werden, jedoch stellten die Aktivkohlen generell die wirksameren Katalysatoren dar. Diese Beobachtungen gaben Anlaß zu genaueren Untersuchungen der Katalysatoren mit TPD- und Elektronenspektroskopie-Messungen.

Die TPD-Spektren der Präparate aus der Aktivkohle Anthralur zeigten, daß die mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffe mindestens drei verschiedene Stickstoffspezies (NH_3 , HCN , N_2) desorbierten, wohingegen bei allen anderen Proben lediglich elementarer Stickstoff freigesetzt wurde. Zudem erfolgte die Stickstoff-Desorption bei den mit Ammoniak behandelten Präparaten bei deutlich höheren Temperaturen als bei den anderen Proben.

Diese Ergebnisse korrelierten sehr gut mit den XPS-Spektren: Hier wiesen die Kohlenstoffe nach der Ammoniakbehandlung eine Intensitätszunahme des N 1s-Peaks an mindestens zwei Positionen auf.

Am Beispiel der H_2SO_3 -Oxidation zeigte sich auch, daß die Aktivität nicht vom Gesamtstickstoff-Gehalt des Katalysators abhängig ist: Durch Wasserstoffnachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen konnte der Stickstoffgehalt eines mit Ammoniak behandelten Aktivkohle-Katalysators fast wieder auf den Ausgangswert reduziert werden, ohne daß die katalytische Aktivität der Proben abnahm. TPD-Spektren dieser Proben zeigten keine NH_3 -Desorption mehr, jedoch immer noch deutliche HCN - und N_2 -Desorptionen. Daraus wurde geschlossen, daß die Oberflächengruppen, bei deren Zersetzung NH_3 desorbiert wird, für die katalytische Aktivität nicht verantwortlich sind. Des weiteren ergab sich aus den XPS- N 1s-Spektren dieser Proben, daß durch die Wasserstoff-Nachbehandlung besonders die Stickstoffspezies mit niedrigerer Bindungsenergie entfernt wurden, die in früheren Arbeiten für die Erhöhung der katalytischen Aktivität verantwortlich gemacht wurden. Die N-Spezies mit höherer Bindungsenergie erwiesen sich hingegen als wesentlich stabiler, weswegen vermutet wird, daß es sich bei letzteren um substitutionell gebundenen Stickstoff handelt. Diese Spezies dürften auch die Desorption von HCN und N_2 bei höheren Temperaturen bewirken und die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe beeinflussen. Eine endgültige Klärung der chemischen Natur dieser Oberflächenverbindungen kann jedoch noch nicht gegeben werden. Die eingangs erwähnte Hypothese einer Erhöhung der Elektronendichte in der Nähe des Ferminiveaus

durch substitutionell in der Peripherie der Graphenschichten gebundenen Stickstoff erscheint jedoch plausibel.

Bei der Oxidation von Methanol wurde allerdings festgestellt, daß die durch Ammoniakbehandlung der Kohlenstoffe bewirkte Aktivitätserhöhung nicht stabil war, sondern mit zunehmendem Alter des Katalysators rasch abnahm. Überdies konnte die ursprüngliche Aktivität durch Entgasen der gealterten Probe nicht wieder hergestellt werden.

Eine Aktivitätserhöhung durch Ammoniakbehandlung der Kohlenstoffe wurde auch bei den Dehydrohalogenierungsreaktionen festgestellt. Die Ergebnisse konnten jedoch im Falle der HBr-Eliminierung eindeutig mit der Überschußbasizität der Katalysatoren korreliert werden, da hier eine Hochtemperaturbehandlung, welche ebenfalls basische Kohlenstoff-Oberflächen erzeugt, auch zu einer starken Erhöhung der katalytischen Aktivität führte. Ein radikal-ionischer Mechanismus konnte für diese spezielle Reaktion weitgehend ausgeschlossen werden. Bei der HCl-Eliminierung aus verschiedenen Alkylchloriden erscheint die Beteiligung eines solchen Mechanismus, der durch eine erhöhte Elektronendichte des Katalysators begünstigt werden sollte, jedoch möglich, da planare Kobalt-Makrozyklen (CoTPP und CoPc), die auf verschiedenen Trägern dispergiert wurden, in einigen Fällen eine deutliche Aktivitätssteigerung bewirkten. Im Übrigen konnte bei einigen Alkylchloriden die Bildung des Alkyldimers nachgewiesen werden.

Edelmetalle auf modifizierten Kohlenstoffträgern:

Die Untersuchung von Edelmetall-Kohlenstoff-Katalysatoren bei Oxidationsreaktionen deutete auf eine Erhöhung der spezifischen Metallaktivität durch die mit Ammoniak behandelten Träger hin. Zweifelsfreie Aussagen sind jedoch aufgrund der hohen intrinsischen Aktivität der Trägermaterialien schwierig. Eine deutliche Erhöhung der spezifischen Metallaktivität mit abnehmender Teilchengröße ergab sich jedoch bei der Oxidation von Methanol.

Bei der Ethanhydrogenolyse konnte eine drastische Aktivitäts-erhöhung des Palladiums auf den mit Ammoniak behandelten Kohlenstoffträgern beobachtet werden, auf einer mit Sauerstoff behandelten (sauren) Aktivkohle hingegen war die Aktivität im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich gemindert. Dennoch lieferten elektronenspektroskopische Untersuchungen einiger Pd-Katalysatoren keine Hinweise auf sichtbare Veränderungen der elektronischen Eigenschaften des Metalls, obgleich in den Valenzbandspektren (UPS) leichte Variationen feststellbar waren.

Deutliche Unterschiede ergaben sich jedoch bei aus der Analyse der Mikro- und Mesoporen der mit Pd belegten Anthralur-Präparate: Die Ammoniakbehandlung erzeugte eine beträchtliche Anzahl zusätzlicher Mikro- und kleiner Mesoporen in einem engen Größenbereich, die durch das dispergierte Palladium bevorzugt besetzt wurden. Auf den anderen Kohlenstoff-Trägern konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Möglicherweise beruhen die starken Variationen der spezifischen Aktivität des Palladiums auf einer verstärkten Metall-Träger-Wechselwirkung, die durch die spezielle Porenstruktur hervorgerufen wird.

Im Falle der Platin- und Rhodium-Katalysatoren konnte keine klare Korrelation der spezifischen Hydrogenolyse-Aktivität mit der Vorbehandlung ermittelt werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chem. Bd. 14, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1977) S.595.
- 2 K.-H. Köchling, B. McEnaney, F. Rozploch und E. Fitzer, Carbon **20** (1982) 445;
Carbon **21** (1983) 517;
Carbon **23** (1985) 601;
Carbon **24** (1986) 246.
- 3 H.-P. Boehm, Farbe und Lack **5** (1973) 419.
- 4 J.B. Donnet, A. Voet, Carbon Black - Physics, Chemistry and Elastomer-Reinforcement, M. Dekker, New York (1976).
- 5 J.B. Donnet, Carbon **20** (1982) 266.
- 6 J.S. Mattson, H.B. Mark: Activated Carbon, M. Dekker, New York (1971).
- 7 B.R. Puri, in: Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker (Hrsg.) Vol. 6, M. Dekker, New York (1970) S.191.
- 8 H.-P. Boehm, H. Knözinger, in: Catalysis - Science and Technology Vol. 4, J.R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1983) S.39.
- 9 H.-P. Boehm, E. Diehl, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. physik. Chemie **66** (1962) 642.
- 10 H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Angew. Chem. **76** (1964) 742.
- 11 V.A. Garten, D.E. Weiss, Austral. J. Chem. **10** (1957) 309.
- 12 H.-P. Boehm, Advan. Catal. **16** (1966) 221.
- 13 M.L. Studebaker, Rubber Chem. Technol. **30** (1957) 1400.
- 14 H.-P. Boehm, M. Voll,
Carbon **8** (1970) 227;
Carbon **8** (1970) 741;
Carbon **9** (1971) 473;
Carbon **9** (1971) 481.
- 15 P.H. Emmett, Chem. Rev. **43** (1948) 69.
- 16 J.P. Wibaut, Proc. 3rd. Conf. Bitum. Coal (1932) 657.
- 17 P.H. van der Ley, J.P. Wibaut, Rec. Trav. Chim. **51** (1932) 1144.
- 18 U. Hofmann, G. Ohlerich, Angew. Chem. **62** (1950) 16.

- 19 B.R. Puri, O.P. Mahajan, J. Indian Chem. Soc. **41** (1964) 586.
- 20 M.L. Studebaker, Rubber Chem. Technol. **30** (1957) 1400.
- 21 B. Tereczki, Dissertation Universität München (1979).
- 22 J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, Phys. Rev. B **109** (1958) 272.
- 23 I.L. Spain, in: Chemistry and Physics of Carbon Vol. **8**, P.L. Walker (Hrsg.) M. Dekker, New York (1973) S.1.
- 24 I.L. Spain, in: Chemistry and Physics of Carbon Vol. **16**, P.L. Walker, P.A. Thrower (Hrsg.), M. Dekker, New York (1981) S.119.
- 25 B.T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London, New York (1981).
- 26 S. Mrozowski, J. Chem. Phys. **21** (1953) 492.
- 27 B.D. McMichael, E.A. Kmetko, S. Mrozowski, J. Opt. Soc. Am. **44** (1954) 26.
- 28 E.E. Loebner, Phys. Rev. B **102** (1956) 46.
- 29 S. Mrozowski, Carbon **9** (1971) 97.
- 30 R. Dulou, Chim. Ind. (Paris) **54** (1945) 396.
- 31 V.A. Garten, D.E. Weiss, Rev. Pure Appl. Chem. **7** (1957) 69.
- 32 R.N. Smith, Quart. Rev. (London) **13** (1959) 287.
- 33 R.W. Coughlin, Ind. Enging. Chem., Prod. Res. Dev. **8** (1969) 82.
- 34 D.L. Trimm, in: Catalysis (Specialist Periodic Report) Vol. **4**, The Chemical Society, London (1982).
- 35 C.F. Calvert, J. Chem. Soc. **20** (1867) 293.
- 36 V. Merz, E. Holzmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 868.
- 37 N.C. Jones, J. Phys. Chem. **33** (1929) 1415.
- 38 I.G. Farben, German Pat. 203848 (1899)
- 39 Bayer, Deutsche Pat. Schr. 338829 (1921); 398171 (1924); A. Engelhardt, U. Motschmann (I.G. Farben), Deutsche Pat. Schr. 447757 (1927).
- 40 H. Freundlich, A. Bierke, Z. physikal. Chem. **91** (1916) 1.
- 41 F. Feigl, Z. anorg. Chem. **119** (1921) 305.
- 42 G. Oryng, Kolloid-Z. **36** (1925) 287.
- 43 O. Meyerhof, H. Weber, Biochem. Z. **135** (1923) 558.

- 44 O. Warburg, *Biochem. Z.* **119** (1921) 134; **136** (1923) 262; **152** (1924) 191.
- 45 O. Warburg, *Naturwissenschaften* **11** (1923) 159.
- 46 O. Warburg, E. Negelein, *Biochem. Z.* **113** (1921) 257.
- 47 O. Warburg, W. Brefeld, *Biochem. Z.* **145** (1924) 461.
- 48 E.K. Rideal, W.M. Wright, *J. Chem. Soc.* **127** (1925) 1347; (1926) 1813; (1926) 3182.
- 49 G. Lemoine, *Comt. rend.* **144** (1907) 357; **162** (1916) 729.
- 50 J.B. Firth, F.S. Watson, *J. Chem. Soc.* **123** (1923) 1750.
- 51 J.B. Firth, F.S. Watson, *Trans. Faraday Soc.* **20** (1924) 370.
- 52 J.B. Firth, F.S. Watson, *J. Phys. Chem.* **29** (1925) 987.
- 53 E. Paterno, *Gazz. chim. Ital.* **8** (1878) 233.
- 54 R.H. Atkinson, C.T. Heycock, W.J. Pope, *J. Chem. Soc.* **117** (1920) 1410.
- 55 A.B. Lamb, L.W. Elder, *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 137.
- 56 A. Kutzelnigg, *Ber.* **63B** (1930) 1753.
- 57 A. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 4473.
- 58 A. Kolthoff, *Rec. trav. chim.* **48** (1929) 298.
- 59 A. King, *J. Chem. Soc.* (1936) 1688.
- 60 R.C. Haring, J.H. Walton, *J. Phys. Chem.* **37** (1933) 375.
- 61 E.C. Larsen, J.H. Walton, *J. Phys. Chem.* **44** (1940) 70.
- 62 M.N. Rao, O.H. Hougen, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **48** (1952) 110.
- 63 B.R. Puri, D.D. Singh, L.R. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.* **35** (1958) 765.
- 64 B. Höke, H.A. Wittbold, *Galvanotechnik* **61** (1970) 468.
- 65 B. Höke, H.A. Wittbold, *Wasser, Luft, Betrieb* **13** (1969) 250.
- 66 A. Clauss, K. Weiss, *CSIR-Report CENG* **206** (1977).
- 67 G.J. McDougall, R.D. Hancock, *Gold Bull.* **14(4)** (1981) 138.
- 68 N. Tsuchida, D.M. Muir, *Metallurg. Trans.* **B176** (1986) 523.
- 69 H.-P. Boehm, M. Voll, *Carbon* **8** (1970) 99.
- 70 I.A. Pearl, H.K. Benson, *Ind. Eng. Chem.* **34** (1942) 436.
- 71 O.K. Davtyan, Y.A. Tkach, *Zhur. Fiz. Khim.* **35** (1961) 992.
- 72 O.K. Davtyan, B.E. Manakin, E.G. Misyuk, *Nauch. Ezhegodnik Odessk. Gosudarst. Univ., Khim. Fak.* **2** (1961) 113.

- 73 J. Siedlewski, *Int. J. Chem. Eng.* **5** (1965) 293, 297, 608, 616.
- 74 J. Siedlewski, S. Trawinski, *Int. J. Chem. Eng.* **5** (1965) 289.
- 75 H. Dratwa, H. Jüntgen, W. Peters, *Chem.-Ing. Techn.* **39** (1967) 949.
H. Dratwa, *Dissertation, TH Aachen* (1966).
- 76 T. Ishikawa, K. Inone, S. Suzuki, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72** (1969) 2488.
- 77 Pintsch Bamag AG., DPA, *Auslegeschrift* 1285457 (1965).
- 78 Takeda Chem. Ind., DPA, *Offenlegungsschrift* 2352790 (1973).
- 79 T. Novakov, S.G. Chang, A.B. Harker, *Science* **186** (1974) 259.
- 80 D.R. Schryer, R.S. Rogowski, W.R. Cofer, *Science* **216** (1982) 1174.
- 81 M. Zuckmantel, R. Kurth, H.-P. Boehm, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979) 188.
- 82 R. Kurth, *Dissertation, München* 1979.
- 83 B. Tereczki, R. Kurth, H.-P. Boehm, *Preprints, Carbon '80 - Internat. Carbon Conf., Baden-Baden* (1980) 218.
- 84 R. Kurth, B. Tereczki, H.-P. Boehm, *15th Bienn. Conf. on Carbon, Philadelphia, Extended abstracts*, (1981) 244.
- 85 A. R. de Rincón, *Dissertation München* 1984.
- 86 H.-P. Boehm, G. Mair, T. Stöhr, A.R. de Rincón, B. Tereczki, *Fuel* **63** (1984) 1061.
- 87 A. Nishijima, H. Hagiwara, R. Kobayashi, M. Kurita, A. Ueno, T. Sato, Y. Kiyuzumi, N. Todo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 3356.
- 88 A. Nishijima, H. Hagiwara, M. Kurita, A. Ueno, T. Sato, Y. Kiyuzumi, N. Todo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 2618.
- 89 R.J. Sappok, P.L. Walker, *Air Pollution Control Assoc.* **19** (1969) 856.
- 90 O.C. Cariaso, P.L. Walker, *Carbon* **13** (1975) 233.
- 91 R. Sreeramamurthy, P.G. Menon, *J. Catal.* **37** (1975) 287.
- 92 F.D. Oeste, *Carbon* **15** (1977) 225.
- 93 M. Steijns, P. Mars, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **16** (1977) 35.

- 94 Y. Iwasawa, S. Ogasawara, J. Catal. **46** (1977) 132.
- 95 B.R. Puri, N.K. Sandle, O.P. Mahajan, J. Chem. Soc. (1963) 4880.
- 96 B.R. Puri, O.P. Mahajan, D.L. Gandhi, Indian J. Chem. **10** (1972) 848.
- 97 B.R. Puri, 15th Bienn. Conf. on Carbon Philadelphia, Extended Abstracts (1981) 264.
- 98 J. Klein, K.-D. Henning, Fuel **63** (1984) 1064.
- 99 W. Skumburdis, Kolloidz. **55** (1931).
- 100 R. Fowler, J. H. Walton, Rec. Trav. Chim. **54** (1935) 476
- 101 P.F. Bente, J.H. Walton, J. Phys. Chem. **47** (1943) 133.
- 102 G. Brinkmann, Angew. Chem. **61** (1949) 378.
- 103 G. Brinkmann, Kolloidz. **123** (1951) 116.
- 104 V.A. Garten, K. Eppinger, D.E. Weiss, Austr. J. Appl. Sci. **7** (1956) 148.
- 105 V.A. Garten, D.E. Weiss, Austral. J. Chem. **8** (1955) 68.
- 106 A.S. Fomenko, J.L. Gankina, T.M. Abramova, Kinetika i Kataliz **2** (1961) 732.
- 107 R.N. Smith, A.J. Miles, S.F. Watkins, Trans. Faraday Soc. **62** (1966) 2553.
- 108 R.E. Test, R.S. Hansen, U.S. Atomic Energy Comm. IS-341 (1961); Chem. Abstr. **56** (1962) 5423.
- 109 B.R. Puri, L.R. Sharma, D.D. Singh, J. Indian Chem. Soc. **35** (1958) 700.
- 110 B.R. Puri, K.C. Kalra, Indian J. Chem. **7** (1969) 149.
- 111 B.R. Puri, K.C. Kalra, Carbon **9** (1972) 313.
- 112 W.O. Stacy, F.J. Vastola, P.L. Walker, Carbon **6** (1968) 917.
- 113 H. Kühl, E. Richter, K. Knoblauch, H. Jüntgen, Proceedings Carbon '86 - Int. Carbon Conf., Baden-Baden (1986) 351.
H. Jüntgen, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem./Hydrocarb. Technol. **39** (1986) 546.
- 114 R. Burstein, Acta Physicochim. USSR **8** (1938) 857.
- 115 J. Turkewich, J. LaRoche, Z. Phys. Chem. **15** (1958) 399.
- 116 M.J. Rossiter, R.N. Smith, J.R. Ludden, J. Phys. Chem. **67** (1963) 2541.
- 117 K.F. Bonhoeffer, A. Farkas, K. Rummel, Z. physik. Chem. **B21** (1933) 225.

- 118 N.Z. Kotelkow, Zh. Priklod. Khim. **25** (1952) 337.
- 119 U. Hofmann, W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 194.
- 120 U. Hofmann, G. Ohlerich, Angew. Chem. **44** (1931) 841; **62** (1950) 16.
- 121 U. Hofmann, W. Höper, Naturwiss. **32** (1944) 225.
- 122 G.M. Schwab, F.Lober, Z. phys. Chem. A **186** (1940) 321.
- 123 A. Clauss,, H.P. Boehm, U. Hofmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **290** (1957) 35.
- 124 E. Stumpp, W. Rüdorff, Z. Anorg. Allg. Chem. **290** (1957) 35.
- 125 E. Stumpp, W. Rüdorff, Z. Elektrochem. **66** (1962) 648.
- 126 E. Stumpp, W. Rüdorff Z. Anorg. Allg. Chem. **337** (1965) 285.
- 127 B.R. Puri, K.C. Kalra, Indian J. Chem. **5** (1967) 638.
- 128 B.R. Puri, K.C. Kalra, Chem. Ind. (1969) 1810.
- 129 A. Baladin, V. Patrikeev, J. Gen. Chem. (USSR) **11** (1941) 225.
- 130 J.J. Kipling, E.H.M. Wright, J. Phys. Chem. **67** (1963) 1789.
- 131 E. Stumpp, Z. Anorg. Allg. Chem. **337** (1965) 292.
- 132 P. Demougin, Bull. Soc. Chim. **5** (1935) 27.
- 133 A. Tomita, S. Mori, Y. Tamai, Carbon **9** (1971) 224.
- 134 E.M. Smith, S. Affrossman, J.M. Courtney, Carbon **16** (1978) 149.
- 135 T. Stöhr, H.-P. Boehm, Proceedings, Carbon '86 - Int. Carbon Conf., Baden-Baden (1986) S.354.
- 136 G.M. Schwab, Handbuch der Katalyse Vol **V** (1957) S.332.
- 137 E.E. Hardy, in: Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 3rd ed., J. Wiley, New York (1982) S.419.
- 138 L.K. Doraiswami, M.U. Pai, J. Sci. Ind. Research (India) **15B** (1956) 87.
- 139 G.M. Schwab, H. Ulrich, Kolloid-Z. Z. Polym. **190** (1963) 108.
- 140 H.P. Boehm, T. Stöhr, G. Mair, Extended Abstracts Carbone '84 - Int. Carbon Conf., Bordeaux (1984) S.64.
- 141 T.A. Ryan, M.H. Stacey, Fuel **63** (1984) 1101.
- 142 B.E. Douglas, J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 1020.
- 143 F.P. Dwyer, F.L. Garven, J. Am. Chem. Soc. **81** (1959) 290.

- 144 W.C. Fernelius, D. Sen, J. Inorg. Nucl. Chem. 10 (1959) 269.
- 145 F.P. Dwyer, A.M. Sargeson, Nature 187 (1960) 1022.
- 146 W.C. Erdman, B.E. Douglas, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 1355; 1557.
- 147 W.C. Erdman, H.E. Swift, B.E. Douglas, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 1365.
- 148 B.E. Douglas, H.E. Swift, Nature 193 (1962) 1173.
- 149 H.E. Swift, B.E. Douglas, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 601.
- 150 B.E. Douglas, S.-M. Ho, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 609.
- 151 R.J. Mureinik, M. Spiro, J. Chem. Soc. Dalton (1974) 2480; 2493.
- 152 A. Tomita, Bull. Chem. Soc. Japan 44 (1971) 1840.
- 153 A. Tomita, Y. Tamai, J. Phys. Chem. 75 (1971) 649.
- 154 T.W.J. Taylor, E.M.W. Lavington, J. Chem. Soc. (1934) 980.
- 155 G.R. Clemo, A. McQuillen, J. Chem. Soc. (1935) 851.
- 156 P.H. Given, L.W. Hill, Carbon 6 (1968) 525.
- 157 L.W. Hill, V.K. Acharya, W.E. Wallace, Carbon 9 (1971) 219.
- 158 J.A. Meier, L.W. Hill, J. Catal. 32 (1974) 80.
- 159 K. Ohkita, N. Tsubokawa, E. Saitoh, M. Noda, N. Takashina, Carbon 13 (1975) 443.
- 160 K. Ohkita, N. Tsubokawa, M. Noda, M. Uchiyama, Carbon 15 (1977) 194.
- 161 K. Ohkita, M. Uchiyama, H. Nishioka, Carbon 16 (1978) 195.
- 162 N. Tsubokawa, N. Takeda, K. Kudoh, Carbon 18 (1980) 163.
- 163 R.E. Pincock, W.M. Johnson, K.R. Wilson, J. Haywood-Farmer, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6477.
- 164 R.E. Pincock, W.M. Johnson, J. Haywood-Farmer, Can. J. Chem. 54 (1976) 548.
- 165 Y.Y. Hoyano, R.E. Pincock, Can. J. Chem. 58 (1980) 134.
- 166 R.W. Coughlin, Proc. 4th Int. Congr. Catal. 2 (1971) 69.
- 167 G.C. Bond, Catalysis By Metals, Academic Press, New York (1962).
- 168 G.C. Bond, Heterogeneous Catalysis - Principles and Applications, Oxford University Press (1987).

- 169 G. K. Boreskov in: *Catalysis - Science and Technology*
Vol. 3, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1982)
S.39.
- 170 F. von Sturm, XXIVth Congress of Pure and Applied Chemistry
Vol. 5, Butterworths, London (1973) S.49.
- 171 J. Mrha, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **31** (1966) 715.
- 172 H. Böhm, Wiss. Ber. AEG Telefunken **43** (1970) 241.
- 173 G. Richter, G. Luft, Fourth Int. Symp. on Fuel Cells,
Antwerpen (1972).
- 174 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**
(1938) 319.
- 175 R. Haul, G. Dümbgen, Chem. Ing. Tech. **32** (1960) 349.
- 176 G.B. Barlin in: *Chemistry of Heterocyclic Compounds* Vol.
41, J. Wiley, New York (1982) S.28.
- 177 H. Jahnke, M. Schönborn, Comptes Rendus, Troisième
Journées Internationales d'Etude des Piles a Combustibles
Presses Académiques Européennes, Bruxelles (1969) S.60.
- 178 A. Kozawa, V.G. Zilionis, R.J. Brodd, J. Electrochem. Soc.
117 (1970) 1470.
- 179 H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, J. Catal. **28** (1973) 8.
- 180 A.J. Appleby, M. Savy, Electrochim. Acta **21** (1976) 567.
- 181 A.J. Appleby, J. Fleisch, M. Savy, J. Catal. **44** (1976)
281.
- 182 A.J. Appleby, M. Savy, Electrochim. Acta **22** (1977) 1315.
- 183 H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Topics Current
Chem. **61** (1976) 133.
- 184 F. Beck, J. Appl. Electrochem. **7** (1977) 239.
- 185 J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, J. Chem.
Soc. **77** (1981) 2827.
- 186 H. Behret, W. Clauberg, G. Sandstede, Ber. Bunsenges.
Phys. Chem. **83** (1979) 54, 139.
- 187 H. Hock, H. Kropf, J. prakt. Chemie **4** (1959) 173.
- 188 J. Ulstrup, J. Electroanal. Chem. **79** (1977) 191.
- 189 D.A. Scherson, S.B. Yao, E.B. Yeager, J. Eldridge, M.E.
Kordesch, R.W. Hoffman, J. Phys. Chem. **87** (1983) 932.
- 190 D.A. Scherson, C.A. Fierro, D. Tryk, S.L. Gupta, E.B.
Yeager, J. Electroanal. Chem. **184** (1985) 419.

- 191 P. Ehrburger, A. Mongilardi, J. Lahaye, J. Coll. Interf. Science **91** (1983) 151.
- 192 I. Mochida, A. Yasutake, H. Fujitsu, K. Takeshita, J. Phys. Chem. **86** (1982) 3468.
- 193 I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, K. Takeshita, J. Phys. Chem. **87** (1983) 1514.
- 194 A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, J. Inorg. Nucl. Chem. **32** (1970) 2443.
- 195 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Bd. 13, 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München, Berlin (1962) S.705.
- 196 H. Eckert, Y. Kiesel, Angew. Chem. **93** (1981) 479.
- 197 H.-P. Boehm, G. Bewer, Proc. 4th London Int. Carbon and Graphite Conf., Soc. Chem. Ind., London (1976) S.344.
- 198 P.L. Walker, L.G. Austin, J.J. Tietjen in: Chemistry and Physics of Carbon Vol. 1, P.L.Walker (Hrsg.), M. Dekker, New York (1965) S.327.
- 199 C.A. Klein in: Chemistry and Physics of Carbon Vol. 2, P.L.Walker (Hrsg.) M. Dekker, New York (1966) S.225.
- 200 T. Tsusuku in: Chemistry and Physics of Carbon Vol. 12, P.L.Walker (Hrsg.), M. Dekker, New York (1975) S.109.
- 201 C. Ayache, I.L. Spain, Carbon **17** (1979) 277.
- 202 Y. Hishiyama, A. Ono, Carbon **19** (1981) 441.
- 203 T. Tsusuku, Carbon **21** (1983) 415.
- 204 P. Ehrburger, O.P. Mahajan, P.L. Walker, J. Catal. **43** (1976) 61; *ibid.* **55** (1978) 63.
- 205 P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, J.W.E. Coenen, Carbon **17** (1979) 399.
- 206 H.J. Jung, P.L. Walker, M.A. Vannice, J. Catal. **75** (1982) 416.
- 207 H.J. Jung, M.A. Vannice, L.N. Mulay, R.M. Stanfield, W.N. Delgass, J. Catal. **76** (1982) 208.
- 208 A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, C. Salinas-Martinez de Lecea, O.P. Mahajan, P.L. Walker, Carbon **20** (1982) 177.
- 209 F. Rodriguez-Reinoso, J. de Dios Lopez-Gonzales, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, Fuel **63** (1984) 1089.

- 210 I. Fernandez-Moralez, A. Guerrero-Ruiz, F.J. Lopez-Garzon, I. Rodriguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, *Applied Catalysis* **14** (1985) 159.
- 211 F. Rodriguez-Reinoso, I. Rodriguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, J.D. Lopez-Gonzalez, *J. Catal.* **99** (1986) 170.
- 212 H. Jüntgen, *Fuel* **65** (1986) 1436.
- 213 L.N. Mulay, A.V. Prasad Rao, J. Rivera-Utrilla, P.L. Walker, M.A. Vannice, *Carbon* **23** (1985) 493.
- 214 F. Solymosi, I. Tombácz, J. Koszta, *J. Catal.* **95** (1985) 578.
- 215 T.E. White, *Catalysis Reviews* **8** (1973) 117.
- 216 K. Fogar in: *Catalysis - Science and Technology* Vol. 6, (J.R. Anderson, M. Boudart Hrsg.) Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1984) S.227.
- 217 J.R. Anderson, K.C. Pratt, *Introduction to Characterisation and Testing of Catalysts*, Academic Press, New York, London, Tokyo (1985).
- 218 R.J. Matyi, H. Schwartz, J.B. Butt, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **29** (1987) 41.
- 219 L.H. Sharpen, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **5** (1974) 369.
- 220 J.S. Brinen, J.L. Schmitt, W.R. Doughman, P.J. Achorn, L.A. Siegel, W.N. Delgass, *J. Catal.* **40** (1975) 295.
- 221 P.J. Angevine, J.C. Vartuli, W.N. Delgass, *Proc. 6th Int. Congr. on Catalysis*, Vol.2 (1976) S. 611.
- 222 J. H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2009.
- 223 F.W. Lytle, G.H. Via, J.H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 3831.
- 224 G.H. Via, J.H. Sinfelt, F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 690.
- 225 R.B. Greegor, F.W. Lytle, *J. Catal.* **63** (1980) 476.
- 226 J. Müller, *Rev. Pure Appl. Chem.* **19** (1969) 151.
- 227 J.L.G. Fierro, J.F. Garcia de la Banda, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **28** (1986) 265.
- 228 J.E. Benson, M. J. Boudart, *J. Catal.* **8** (1967) 93.

- 229 H.A. Benesi, L.T. Atkins, R.B. Mosely, J. Catal. **23** (1971) 211.
- 230 J.R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, New York (1975).
- 231 F. Rodriguez-Reinoso, I. Rodriguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, J.D. Lopez-Gonzalez, J. Catal. **99** (1986) 170.
- 232 K.-H. Stadler, Dissertation München, 1982.
- 233 K.-H. Stadler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 234 P. Scherrer, Göttinger Nachrichten **2** (1918) 98.
- 235 B.E. Warren, J. Appl. Phys. **12** (1941) 375.
- 236 A.R. Stokes, Proc. Phys. Soc. London **61** (1948) 382.
- 237 D. Louer, D. Weigel, R. Louboutin, Acta Cryst. **A25** (1969) 335.
- 238 B. Moraweck, Ph. de Montgolfier, A.J. Renouprez, J. Appl. Cryst. **10** (1977) 184.
- 239 P. Gallezot in: Catalysis - Science and Technology Vol. 5, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1984) S.221.
- 240 H.P. Klug, L.E. Alexander: X-Ray-Diffraction Procedures, J. Wiley, New York (1974).
- 241 M.M. Woolfson: Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press (1970).
- 242 W.L. Smith, J. Appl. Cryst. **5** (1972) 127.
- 243 A. Vass, Dissertation München, in Vorbereitung.
- 244 K.S.W. Sing in: Surface Area Determination, D.H. Everett, R.H. Ottewill (edts.), Butterworths, London (1970) S.23.
- 245 F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, C. Prado-Burguete, B. McEnaney, J. Phys. Chem. **91** (1987) 515.
- 246 S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, New York (1982).
- 247 Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corp., 1979.
- 248 T. Huizinga, H.F.J. van't Blik, J.C. Vis, R. Prins, Surf. Sci. **135** (1983) 580.
- 249 J.M. Thomas, E.L. Evans, M. Barber, P. Swift, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **67** (1971) 1875.
- 250 F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak, D.A. Shirley, Phys. Rev. **B9** (1974) 5268.

- 251 R. Schlögl, H.P. Boehm, Carbon **21** (1983) 345.
- 252 C. Beyreuther, R. Hierl, G. Wiech, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79** (1975) 1081.
- 253 K. Schanz, Dissertation Heidelberg, (1969).
- 254 R. Schlögl, W. Jones, H.P. Boehm, W. Breimeier, Synth. Met. **8** (1983) 323.
- 255 D. Dünnwald, Dissertation München 1981.
- 256 B. Amberg, Dissertation München 1985.
- 257 K. Osterried, Dissertation München 1987.
- 258 T. Stöhr, Diplomarbeit München 1983.
- 259 M. Kamel, R. Wizinger, Helv. Chim. Acta **43** (1960) 594.
- 260 F. Hilbert, N.A. Darwish, Z. Anal. Chem. **255** (1971) 357.
- 261 M.W. Weatherburn, Anal. Chem. **39** (1967) 971.7
- 262 J.H. Sinfelt, Advan. Catal. **23** (1973) 91.
- 263 J.H. Sinfelt, Catal. Rev. **3** (1969) 175.
- 264 J.H. Sinfelt, D.J.C. Yates, J. Catal. **8** (1967) 82.
- 265 J.H. Sinfelt, D.J.C. Yates, J. Catal. **10** (1968) 362.
- 266 D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, J. Catal. **14** (1969) 182.
- 267 M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins, J. Catal. **6** (1966) 92.
- 268 M. Boudart, A. Aldag, L.D. Ptak, J.E. Benson, J. Catal. **11** (1968) 35.
- 269 M. Boudart, Advan. Catal. **20** (1969) 153.
- 270 D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, J. Catal. **8** (1967) 348.
- 271 J.L. Carter, J.A. Cusumano, J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem. **70** (1966) 2257.
- 272 C. Lee, L.D. Schmidt, J. Catal. **101** (1986) 123.
- 273 G.C. Bond, G. Hierl, J. Catal. **61** (1980) 348.
- 274 E.I. Ko, R.L. Garten, J. Catal. **68** (1981) 233.
- 275 S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 170.
- 276 S.J. Tauster, S.C. Fung, J. Catal. **55** (1978) 29.
- 277 J. Wang, J.A. Lercher, G.L. Haller, J. Catal. **88** (1984) 18.
- 278 L. Babernics, L. Guczi, K. Matusek, A. Sárkány, P. Tétényi, Proc. 6th Int. Congr. Catal. 1976, Vol. 1, The Chemical Society, London (1977) S.456.
- 279 Z. Paál, P. Tétényi in: Catalysis - (Specialist Periodic Report) Vol. **5**, Royal Soc. Chem., London (1982) S.80.

- 280 D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **123** (1982) 679.
- 281 K. Föger, J.R. Anderson, *J. Catal.* **54** (1978) 318.
- 282 T.M. Tri, J. Massadier, P. Gallezot, B. Imelik, *Proc. 7th Int. Congr. Catalysis, Tokio 1980*, Elsevier, Amsterdam 1981, S.266.
- 283 M Boudart, *Advan. Catal.* **20** (1969) 153.
- 284 R.L. Moss in: *Catalysis - (Specialist Periodic Report) Vol. 4*, Royal Soc. Chem., London (1981) S.31.
- 285 P.C. Aben, H. Van der Eijk, J.M. Oelderik, *Proc. 5th Int. Congr. on Catalysis, Miami Beach 1972*, North Holland, Amsterdam (1973) S. 717.
- 286 E. Segal, R.J. Madon, M. Boudart, *J. Catal.* **52** (1978) 45.
- 287 *Handbook of Chemistry and Physics*, 52th Ed. (1971, 1972) The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio.

Lebenslauf

geboren: 25. Februar 1958 in Nürnberg

Eltern: Lothar Stöhr, Mineralölkaufmann
Margarethe Stöhr, geborene Lifka, Hausfrau

Familienstand: verheiratet seit Oktober 1985

1964 bis 1968: Volksschule in Straubing und Gräfelfing bei München

1968 bis 1977: Gymnasium in Gräfelfing / Abitur

1977 bis 1983: Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München

Mai 1980: Diplomchemiker-Vorprüfung

Mai 1982: Diplomchemiker-Hauptprüfung

Juli 82 bis April 83: Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München bei Prof. Dr. H.-P. Boehm

Mai 83 bis Jan. 87: Anfertigung dieser Dissertation

Mai 83 bis Dez. 83: teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft

Jan. 84 bis April 87: vollzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft

